



Croissance de diélectrique à forte permittivité par la technique MOCVD en phase liquide pulsée : Elaboration, et caractérisation de films de HfO₂.

Karen Dabertrand

► To cite this version:

Karen Dabertrand. Croissance de diélectrique à forte permittivité par la technique MOCVD en phase liquide pulsée : Elaboration, et caractérisation de films de HfO₂. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT : . tel-00130390

HAL Id: tel-00130390

<https://theses.hal.science/tel-00130390>

Submitted on 12 Feb 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

N° attribué par la bibliothèque
|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

T H E S E

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

Spécialité : « Micro et Nano-électronique »

*préparée au : Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'information (CEA-LETI)
dans le cadre de l'Ecole Doctorale « Electronique Electrotechnique, Automatisme et Traitement du Signal »*

présentée et soutenue publiquement par

Karen Dabertrand

le 06 Novembre 2006

**CROISSANCE DE DIELECTRIQUE A FORTE PERMITTIVITE PAR
LA TECHNIQUE MOCVD EN PHASE LIQUIDE PULSEE :
ELABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS DE HfO₂**

DIRECTEUR DE THESE : Gilbert VINCENT

CO-ENCADRANT : Vincent COSNIER

JURY

M. DOMENICHINI Bruno	Professeur. – Université de Bourgogne, Dijon	Président
M. GUILLOT Gérard	Professeur - INSA Lyon	Rapporteur
M. DOMENICHINI Bruno	Professeur. – Université de Bourgogne, Dijon	Rapporteur
M. VINCENT Gilbert	Professeur – UJF, Grenoble	Directeur de thèse
M. COSNIER Vincent	Ingénieur, STMicroelectronics, Crolles	Co-encadrant
M. BILLON Thierry	Ingénieur, CEA-LETI, Grenoble	Co-encadrant
M. CHEVREL Henri	Docteur, Air Liquide, Région Parisienne	Examineur

Remerciements

Salut lecteur ! Je sais que tu ne vas lire que cette page alors je vais essayer de m'appliquer. Saches en premier lieu que toutes les personnes citées ci-dessous ont toutes joué un rôle important à mes yeux et qu'il n'y a pas de préférence particulière. Alors je commence...

Je tiens donc à remercier sincèrement et chaleureusement mes deux chefs Daniel Bensahel et Thierry Billon qui ont toujours été à l'écoute et qui m'ont soutenue dans les moments les plus importants. Je les remercie aussi pour leur franchise (si si !!).



Je remercie mes encadrants : mon directeur de thèse Gilbert Vincent qui a toujours été très ouvert et qui m'a donné de bons conseils. Il m'a aussi rassuré quant aux attentes sur le travail de thèse.

Un énorme merci à Vincent Cosnier dont l'esprit de synthèse m'a beaucoup aidé. Je reste impressionnée en ce qui concerne ton excellente mémoire, et ton sens pédagogique. Saches que j'ai apprécié ce travail avec toi car tu m'as toujours permis de mettre en avant les meilleurs aspects de mes travaux. Et en plus quand t'es mal rasé...waaah!!! A ceux qui le rencontreront, Vincent est très humain et très gentil.

Enfin je remercie la belette en chef de l'Aixtron, Sandrine Lhostis qui m'a torturée pendant 3 ans (mais j'aime ça !). Tu m'as appris à toujours essayer d'être précise et cohérente et aussi d'aller au maximum de moi-même. J'ai apprécié tes nombreuses compétences (et tes gâteaux au chocolat), ton caractère très franc (trop ?) et ton dynamisme (jamais vu une fille avec autant de pêche !).

Ensuite, MERCI ma belette, Christine Morin de la dream team Aixtron. C'est un vrai plaisir de travailler avec toi. J'aime ton esprit pratique et ton sens de l'organisation, mais aussi ta gaieté, ton humour, tes supers expressions et tes shoes !!!

Je remercie Sophie Descombes (il faut lui demander son gâteau suisse il est trop bon !) et Josiane Dimier avec qui j'ai toujours eu des discussions très diverses et drôles. Vous êtes mes blondes préférées !!!

Un remerciement à deux hommes vraiment unique...Aomar Halimaoui et Serge Blonkowski. Je tiens à vous dire que vous m'avez fait craquer...dans tous les sens du terme ! J'ai beaucoup appris à votre contact, mais je me suis surtout bien marrée.

Un grand merci aux gens des modules avancés, du LFE et de la métrologie : Véronique Caubet, Véronique Carron, Valentina Ivanova, Sandrine Couderc, Delphine Aime, Evelyne Montmayeul, Marie-Christine Roure, Sylvie Favier, Virginie Loup, Mathilde alias « Martine » Ribeiro, Aomar Halimaoui (ah ! quel homme !), Clément Gaumer (bonne chance !!! et merci pour nous avoir fait découvrir le canyoning), Pierre Perreau, Olivier Kermarrec, Yves Campidelli, Thierry Salvetat, Jean-Michel Pedini, Sébastien alias « cap'tain Flam » Barnola, Andy Zauner, Chris Hobbs, Jean-Michel Hartmann, Yves Morand, Stephan Borel, André Michallet, Carmelo Scibetta, Brice alias « coach » Arrazat, Pascal Besson, Olivier Riche, Pascal Besson, Fabrice Nemouchi, Benjamin Vincent, Sébastien Lagrasta, Cédric Sire, Adrien Gouye, Remi Gassilloud, Joël Dufourcq, Guillaume Briend. L'ambiance était excellente, j'aurai bien mangé et bien ri (et c'est l'essentiel).

Je n'oublie pas le tournoi de volley inter-services du CEA et notre super coupe...de meilleurs perdants.

Je remercie l'équipe de caractérisation physico-chimique : Névine Rochat et Cécile Maunoury qui sont très compétentes et dynamiques et avec qui, j'ai eu de nombreux fous rires. A quand un vrai hammam café?

Eugénie Martinez, Frédéric Ferrieu, Philippe Holliger, Denis Jalabert, Olivier Renault, Guy Rolland, Michel Burdin, Christophe Licitra, François Pierre et François Bertin qui ont toujours été très disponibles pour m'aider et qui m'ont beaucoup appris. Vous m'avez donné le goût de la caractérisation des matériaux. Je vous dois la majeure partie de mes résultats et connaissances, et j'espère sincèrement avoir l'opportunité de travailler de nouveau avec vous.

Je tiens à remercier ma collègue de galère et amie, Cécile Oillac qui est une personne exceptionnelle et très intelligente. Cécile, tu m'as poussée à avancer, à anticiper mon travail et à

être plus rigoureuse. Le fait d'avoir rédigé ma thèse en même temps que toi, m'a permis de prendre mon mal en patience. C'était bien de « péter les plombs ensemble » !!.

Ensuite, je remercie tous les gens extérieurs au travail, mes amis, qui m'ont supportée pendant ces 3 années. Ils m'ont écouté me plaindre sans rien dire et m'ont apporté un soutien moral très bénéfique :

Perle et Fred Gautier avec qui l'escalade est un plaisir (à quand une nouvelle virée pour « envoyer du gros ! » ?).

Mes deux chouchoux : Pierrette Rivallin et André Mougin qui m'ont initié au ski de randonnée, qui sont très pédagogues et très ouverts. C'est un vrai bonheur que de faire des sorties avec vous.

Stéphanie Héraud, Karine Sanchis, Audrey Berthoud et Benoit Vandelle, Anne-Lorette Bernard, Charlotte et Laurent Clavelier, Florence et Yves Faïs, Nicolas Buffet, Ludo Ginier, Don Vincenzo Vidal, le vrai l'incontournable et l'inoubliable (à quand une soirée photo ?), et Joëlle et Eric Pinard (mon prof d'escalade préféré). Toutes ces personnes ont contribué à de très bons moments et ont allégés mes souffrances !! Avec eux il était difficile de penser au travail....et ça faisait du bien !

Je remercie mes beaux-parents, Danièle et Bob, qui sont toujours disponibles, généreux et qui m'ont souvent rassurée quand le moral n'était pas là. Que dire de plus : je vous adore !

Ensuite un grand merci à mon frère Ludo, à mes sœurs spirituelles Audrey, Sandy, Sophie, et mon tout petit neveu Natan qui m'apportent beaucoup de bonheur...et de surprises aussi !

Et puis aussi **MERCI** à mes parents, Monique et Michel sans qui je n'aurai pas fait de thèse, en fait après réflexion je ne sais pas si je dois vous remercier...c'est pas un peu votre faute tout ça ?! Je tiens à vous dire que je vous aime et que je vous suis très reconnaissante pour tout ce que vous m'avez apporté. Vous êtes mes modèles (même si je ne nettoie pas ma voiture tous les 15 jours !).

Je remercie mon petit Saint-Bernard (pourquoi pas ? j'écris ce que je veux finalement !), Nutella, qui ne sait pas lire (dommage !), mais qui, en contrepartie, me colle quelques kilos de bave sur mes pantalons ! Heureusement, il est gentil et c'est un anti-dépresseur naturel !

Et enfin je remercie, mais le terme n'est pas assez fort, mon homme, Jeff qui m'a beaucoup aidé et appris, et qui m'a aussi souvent donné d'excellentes idées. Tes compétences et ton sens pédagogique m'ont permis de représenter plus clairement certains résultats (t'es trop foooooort !!). Tu me rassures beaucoup au quotidien grâce à ton esprit pragmatique et ton humour très personnel !! Merci infiniment d'être là.

Voilà c'est fini, vous pouvez ranger la thèse au fond d'un tiroir maintenant !!



K

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	p.17
------------------------------------	------

INTRODUCTION : Le transistor : enjeux pour les matériaux à haute permittivité	p.21
--	------

<u>I. Historique: du transistor au microprocesseur</u>	p.23
---	------

I.A. Le transistor MOS.....	p.23
-----------------------------	------

I.A.1 Principe de fonctionnement.....	p.23
---------------------------------------	------

I.A.2 Le transistor MOSFET.....	p.23
---------------------------------	------

I.A.3. Les grandeurs caractéristiques.....	p.24
--	------

I.A.4. Effets parasites associés aux générations technologiques futurs.....	p.26
---	------

I.B. La loi de Moore.....	p.26
---------------------------	------

<u>II. La problématique de l'oxyde de grille</u>	p.27
---	------

II.A. L'oxyde de grille préalablement utilisé : le SiO ₂	p.28
---	------

II.B. L'effet de la miniaturisation sur l'oxyde de grille.....	p.28
--	------

<u>III. Les solutions envisagées pour la miniaturisation</u>	p.28
---	------

III.A. Première solution : diminuer l'épaisseur de l'oxyde de grille SiO ₂	p.28
---	------

III.B. Deuxième solution : l'introduction des oxynitrures, SiO _x N _y	p.31
--	------

III.C. Troisième solution : l'introduction des matériaux « high-k »	p.31
---	------

<u>IV. Spécifications attendues pour les matériaux « high-k »</u>	p.34
--	------

IV.A. La roadmap appliquée aux matériaux « high-k » : spécifications ITRS.....	p.34
--	------

IV.B. Compatibilité avec la technologie silicium.....	p.35
---	------

<u>V. Quelques exemples de matériaux « high-k »</u>	p.36
--	------

V.A. L'oxyde de Titane, TiO ₂	p.37
--	------

V.B. L'oxyde de Zirconium, ZrO ₂	p.38
---	------

V.C. L'oxyde de lanthane – La ₂ O ₃	p.39
---	------

<u>VI. Conclusion</u>	p.40
------------------------------------	------

<u>Références</u>	p.42
--------------------------------	------

CHAPITRE I : L'oxyde d'hafnium et sa technique d'élaboration.....p.47

I. Etat de l'art du HfO₂.....p.49

I.A. Propriétés du HfO₂.....p.49

I.B. Les différentes phases du HfO₂.....p.49

I.C. Interstitiel et lacunes d'oxygène dans HfO₂.....p.51

I.C.1. Mécanismes de diffusion de l'oxygène interstitiel dans HfO₂.....p.52

I.C.2 Lacunes d'oxygène dans HfO₂p.53

I.D. Quelques performances électriques de l'empilement HfO₂/SiO₂.....p.53

II. Les différentes techniques d'élaboration CVD.....p.54

II.A. Principe de la CVD: généralités.....p.55

II.B. La PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)p.56

II.C. L'ALD (Atomic Layer Deposition).....p.57

II.D. La MOCVD (Dépôt Chimique d'OrganoMétallique en phase Vapeur).....p.58

III. La MOCVD à injection liquide pulsée.....p.61

III.A. Généralités.....p.61

III.B. Description de l'équipement MOCVD à injection liquide pulsée.....p.62

III.C. Rôle du précurseur.....p.64

III.D. Conclusion sur la MOCVD à injection liquide pulsée.....p.64

V. Conclusion du Chapitre I.....p.65

Références du Chapitre I.....p.66

CHAPITRE II : Etude du HfO₂ déposé à haute température : mise en place d'un procédé standard.....p.69

I. Etude préliminaire de la croissance de films de HfO₂.....p.71

I.A. Les régimes de croissance.....p.71

I.B. Impact de la fréquence d'injection sur la croissance du HfO₂.....p.73

I.B.1. Vitesse de croissance et cristallisation.....p.73

I.B.2. Identification de la phase cristalline.....p.75

I.B.3. Profils des éléments avec la profondeur sondée : analyse SIMS.....p.76

I.C. Caractéristiques physiques des films minces de HfO_2	p.78
I.C.1. Analyse TEM.....	p.78
I.C.2. Résultats de diffractions des rayons X.....	p.79
II. Analyse de l'interface $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$.....	p.81
II.A. Nucléation et démarrage de croissance.....	p.81
II.B. Analyse de l'interface $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$	p.82
II.B.1. Résultats AR-XPS.....	p.83
II.B.2. Résultats MEIS.....	p.86
II.B.3. Conclusion.....	p.91
III. Caractérisation du HfO_2 avec l'épaisseur.....	p.91
III.A. Analyse de la stoechiométrie.....	p.91
III.B. Analyse de la cristallisation.....	p.95
III.B.1. Caractérisations structurales.....	p.95
III.B.2. Caractérisation optique et mise en évidence de lacunes.....	p.96
III.B.3. Conclusion.....	p.100
IV. Résultats électriques.....	p.101
IV.A. Etude en fonction des différentes épaisseurs de l'interface SiO_2	p.101
IV.A.1. Les mesures de densité de courants de fuite.....	p.102
IV.A.2. Mesure de la constante diélectrique.....	p.104
IV.B. Impact du recuit.....	p.106
IV.C. Conclusion.....	p.107
V. Conclusion du Chapitre II.....	p.107
Références du Chapitre II.....	p.109

CHAPITRE III : Influence des paramètres de procédés sur la croissance du HfO_2p.115

I. Influence de la fréquence d'injection.....	p.117
I.A. Analyse de la vitesse de croissance.....	p.117
I.B. Effet de la fréquence sur l'incorporation du carbone dans les films.....	p.119
I.C. Caractérisations des films.....	p.121
I.C.1. Caractérisations physiques des films.....	p.121

I.C.2. Caractérisations électriques par la technique de la goutte de mercure.....	p.123
I.D. Conclusions sur l'effet de la fréquence d'injection.....	p.127
<u>II. Effet du flux d'oxygène</u>	p.127
II.A. Analyses de la vitesse de croissance.....	p.127
II.B. Effet du flux d'oxygène sur l'incorporation du carbone dans les films.....	p.128
II.C. Caractérisations des films déposés sous différents flux d'oxygène.....	p.130
II.C.1. Analyse sur le seuil de cristallisation.....	p.130
II.C.2. Caractérisation et identification des phases par la technique XRD.....	p.131
II.D. Effet du flux d'oxygène sur la stoechiométrie.....	p.132
II.D.1. Résultats XPS.....	p.132
II.D.2. Ellipsométrie spectroscopique.....	p.134
II.E. Conclusion sur l'effet du flux d'oxygène.....	p.137
<u>III. Conclusion du Chapitre III</u>	p.137
<u>Références du Chapitre III</u>	p.139

CHAPITRE IV : Propriétés de l'empilement $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ déposés à 430°C

<u>I. Etude de l'interface $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$</u>	p.143
I.A. Nucléation et démarrage de croissance.....	p.143
I.A.1. Vitesse de croissance.....	p.143
I.A.2. Nucléation.....	p.143
I.B. Analyse de l'interface $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$	p.147
I.B.1. Analyse XPS.....	p.147
I.B.2. Analyse MEIS.....	p.148
<u>II. Croissance des films minces de HfO_2 (< 5nm)</u>	p.150
<u>III. Analyse des films de HfO_2 d'une épaisseur supérieure à 5 nm</u>	p.153
III.A. Croissance cristalline avec l'épaisseur : analyse par la technique ATR.....	p.153
III.B. Détermination des phases par la technique de diffraction.....	p.155
III.C. Conclusion.....	p.156
<u>IV. Analyse du HfO_2 par la technique d'ellipsométrie spectroscopique</u>	p.157
IV.A. Rappel sur les propriétés physiques obtenues.....	p.158

IV.B. Résultats généraux sur l'ellipsométrie spectroscopique dans les UV profonds...	p.158
IV.C. Confinement quantique autour du seuil d'absorption.....	p.160
IV.D. Analyse des spectres optiques, après le seuil d'absorption, entre 6 et 10 eV.....	p.163
IV.E. Conclusion.....	p.164
<u>V. Performances électriques à 430°C</u>	p.165
V.A. Performances électriques du HfO ₂	p.165
V.A.1. Evaluation de la constante diélectrique.....	p.165
V.A.2. Estimation du couple EOT – densité de courant de fuite.....	p.167
V.A.3. Conclusion.....	p.168
V.B. Influence des recuits sur les performances électriques.....	p.168
V.B.1. Estimation de la constante diélectrique.....	p.169
V.B.2. Evaluation du rapport densité de courant de fuite – EOT.....	p.170
V.B.3. Conclusion.....	p.171
<u>VI. Conclusion du Chapitre IV</u>	p.172
<u>Références du Chapitre IV</u>	p.174

CHAPITRE V : Mise en évidence de l'épaisseur de transition cristalline du HfO₂.....p.177

<u>I. Caractérisation de l'épaisseur de transition par les méthodes conventionnelles</u>	p.178
I.A. Détermination de la transition cristalline par la méthode ATR.....	p.178
I.B. Caractérisations par les techniques GIXRD et TEM.....	p.181
<u>II. Détermination des phases cristallines</u>	p.182
<u>III. Analyse de la structure du HfO₂ en utilisant la gravure humide</u>	p.183
III.A. contexte.....	p.183
III.B. Résultats de la gravure humide.....	p.184
III.B.1. Résultats pour des films déposés à 450°C.....	p.184
III.B.2. Résultats de gravure en fonction de la température de croissance du diélectrique.....	p.187
<u>IV. Conclusion</u>	p.189
<u>Références du Chapitre V</u>	p.192

CONCLUSION.....	p.193
------------------------	--------------

ANNEXES.....	p.199
---------------------	--------------

ANNEXE I : Mécanismes de conduction dans les oxydes de grilles.....	p.201
ANNEXE II : Ellipsométrie spectroscopique.....	p.205
ANNEXE III : Les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques.....	p.211
ANNEXE IV : La spectroscopie des photoélectrons à résolution angulaire (AR-XPS)...	p.215
ANNEXE V : Croissance de films minces de SiO ₂	p.221
ANNEXE VI : Structures cristallines du HfO ₂	p.223
ANNEXE VII : Etude du transport du précurseur dans le réacteur.....	p.227
ANNEXE VIII : Résultats de caractérisations XPS en fonction du flux d'oxygène.....	p.231
ANNEXE IX : Spectres MEIS pour 2,6 nm de HfO ₂ déposé à 430°C par la méthode MOCVD en phase liquide pulsée.....	p.233
ANNEXE X : Spectres XPS de films de HfO ₂ déposés à 430°C.....	p.235
ANNEXE XI : Résultats d'ellipsométrie spectroscopique des films déposés à basse température.....	p.237
ANNEXE XII : Résultats de caractérisations physiques du HfO ₂ par la technique de la gravure humide.....	p.239

GLOSSAIRE

A

AFM : Microscope à force atomique - *Atomic Force Microscopy*

ALD : Dépôt en couche atomique - *Atomic Layer Deposition*

ATR : Réflexion totale atténuée - *Attenuated Total Reflection*

AR-XPS (ou XPS): Spectroscopie des photoélectrons des rayons X à résolution angulaire - *Angular Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy*

C

CMOS : *Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur - *Chemical Vapor Deposition*

D

DIBL : *Drain Induced Barrier Lowering*

DRAM : *Dynamic Random Access Memory*

E

EOT : Epaisseur d'oxyde équivalente - *Equivalent Oxide Thickness*

ESRF: Installation Européenne de Rayonnement Synchrotron– *European Synchrotron Radiation Facility*

G

GIXRD : Diffraction des rayons X en incidence rasante - *Grazing Incident X Ray Diffraction*

I

IR : Infra Rouge

ITRS : *International Technology Roadmap for Semiconductors*

J

JCPDS : *Joint Committee for Powder Diffraction* – www.icdd.com

L

LOP : *Low Operating Power*

LSTP : *Low STandby Power*

M

MEIS : Diffusion des ions d'énergie moyenne - *Medium Energy Ion Scattering*

MIS : Métal Isolant Semiconducteur

MOCVD : Dépôt chimique en phase vapeur d'Organométallique - *MetalOrganic Chemical Vapor Deposition*

MOSFET: Métal Oxyde Semiconducteur à Effet de Champ - *Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*

MPU : *Micro Processor Unit*

~~~~~ P ~~~~~

PECVD : Dépôt chimique en phase vapeur amélioré par plasma -*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*

~~~~~ R ~~~~~

RBS : Rétrodiffusion de Rutherford - *Rutherford Back Scattering*

RTP: Procédé de recuit rapide – *Rapid Thermal Process*

~~~~~ S ~~~~~

SCE : Effet canal court - *Short Channel Effect*

SIMS: Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires – *Secondary Ions Mass Spectroscopy*

~~~~~ T ~~~~~

TEM : Microscope électronique à transmission - *Transmission Electronic Microscopy*

~~~~~ U ~~~~~

UV : Ultra Violet

~~~~~ V ~~~~~

V_{FB} : Tension de bande plate – *V FlatBand*

VUV : UV sous vide - *Vacuum Ultra Violet*

~~~~~ X ~~~~~

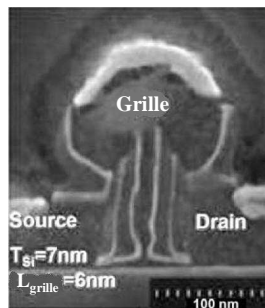
XAS : Spectroscopie d'absorption des rayons X – *X-ray Absorbtion Spectroscopy*

XRD : Diffraction des rayons-X - *X-Ray Diffraction*

# ***INTRODUCTION GENERAL***



Depuis ces dernières années, nous sommes témoins d'une incroyable augmentation de la capacité d'intégration du nombre de circuits intégrés sur substrat de silicium. Ce succès est attribué à la miniaturisation du composant essentiel en microélectronique : le Transistor Métal-Oxyde-Semiconducteur à Effet de Champ (MOSFET). Ainsi, depuis ces 30 dernières années, la taille du transistor MOS a été réduite d'un facteur 1000. De nos jours, des transistors d'une longueur de grille de 90 nm sont déjà en production et la recherche s'est tournée vers des dispositifs constitués d'une longueur de grille qui peuvent atteindre jusqu'à 6 nm (image 1).



**Image 1:** Image TEM vue en coupe d'un transistor MOS d'une longueur de grille de 6 nm, composé d'un oxyde de grille de 1,2 nm de  $\text{SiO}_2$  [WON\_06].

La réduction des dimensions des transistors a permis de doubler le nombre de microprocesseurs sur le substrat de silicium, et le nombre de composants sur une puce augmente d'un facteur 4 tous les 3 ans. Cette croissance exponentielle est connue comme étant la loi de Moore.

Ces composants, qui atteignent maintenant une taille nanométrique, doivent respecter les règles établies par l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors). Selon les prévisions de l'ITRS, la longueur physique du canal d'un composant MOS devrait bientôt atteindre une taille inférieure à 10 nm.

Cependant, cette course vers la miniaturisation rencontre certains obstacles. Par exemple, il est observé que des oxydes de grille standard, qui isolent la grille du canal dans le silicium, atteignent leurs limites physiques. Ces isolants sont constitués d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) ou d'oxynitride ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ). Lorsque leurs épaisseurs sont de l'ordre de 1,3 nm, le couplage capacitif entre la grille et le canal n'est plus assuré. Dans ce cas, un fort courant de fuite apparaît et la mobilité des porteurs dans le canal est réduite. Les limitations de ces oxydes de grille ont donc favorisé l'emploi de nouveaux matériaux. Les matériaux qui sont envisagés pour le remplacement des oxydes de grille standards sont les diélectriques à haute permittivité : les matériaux « high-k ». En effet, ces matériaux qui présentent une constante

diélectrique plus élevée que celle du  $\text{SiO}_2$  vont permettre de conserver les propriétés capacitives de l'oxyde de grille et assurer le maintien des performances du MOSFET.

De nombreux candidats sont potentiellement aptes à remplir le cahier des charges imposé par l'ITRS. L'un d'entre eux, l'oxyde d'hafnium ( $\text{HfO}_2$ ) s'est distingué. Ce matériau est largement étudié depuis ces 6 dernières années du fait de ses propriétés physiques et électriques encourageantes et de sa compatibilité avec la technologie du silicium.

Cette thèse a donc pour objet la croissance, l'analyse et la compréhension de l'oxyde de grille « high-k » qu'est le  $\text{HfO}_2$ . La partie introductive permet de détailler l'enjeu de l'intégration de ce diélectrique dans le transistor MOS. Nous verrons que cela implique non pas l'emploi d'un oxyde de grille mais un empilement de deux diélectriques : une couche d'interface constituée de l'oxyde de silicium, de l'ordre de 1 nm d'épaisseur, et le film de quelques nanomètres de  $\text{HfO}_2$ . Après un rapide état de l'art sur l'oxyde d'hafnium, nous verrons dans le *chapitre I*, que pour intégrer cet empilement, il est nécessaire d'avoir un outil de dépôt adapté. L'utilisation d'une technique MOCVD à injection liquide pulsée est aussi développée. Cette technique permet de conserver une interface  $\text{SiO}_2$  intègre, tout en assurant la croissance de films de  $\text{HfO}_2$  de bonne qualité. La présence d'injecteur, d'une large fenêtre de procédés et de nombreux précurseurs disponible a permis de mettre en place un procédé standard, décrit dans le *chapitre II*. Les propriétés physiques et électriques, sont énoncées lors du dépôt de films de  $\text{HfO}_2$  à  $550^\circ\text{C}$ . Les performances en terme de courant de fuite et d'épaisseur d'oxyde équivalente sont aussi comparées à l'état de l'art actuel.

Le *chapitre III* va plus loin dans la compréhension des mécanismes de croissance du matériau. Il concerne la croissance et les propriétés du  $\text{HfO}_2$  à une température de  $430^\circ\text{C}$ . Il met en évidence la sensibilité des conditions de dépôts (flux du gaz, fréquence d'injection) sur les films élaborés. Le *chapitre IV* s'attache à évaluer les différentes caractéristiques physiques intrinsèques de ces films, qui influencent les résultats électriques. Ce chapitre fait le lien avec le *chapitre V*, qui met en avant l'évolution du matériau avec son épaisseur. En particulier l'existence d'une épaisseur de transition entre la structure amorphe et polycristalline est évoquée. Dans cette étude, une des difficultés a été la caractérisation physico-chimique de films inférieurs à 5 nm d'épaisseur. Nous donnons ici quelques solutions pour appréhender la structure du matériau en couche mince.

## **Références:**

[WON\_06]: H. Wong, H. Iwai – “On the scaling issues and high-k replacement of ultrathin gate dielectrics for nanoscale MOS transistors” – Microelectronics Engineering – 83, 1867-1904 (2006).

# ***INTRODUCTION***

*Le transistor : enjeux pour les matériaux à  
haute permittivité*

## SOMMAIRE

### **I. Historique: du transistor au microprocesseur**

#### I.A. Le transistor MOS

##### I.A.1 Principe de fonctionnement

##### I.A.2 Le transistor MOSFET

##### I.A.3. Les grandeurs caractéristiques

##### I.A.4. Effets parasites associés aux générations technologiques futurs

#### I.B. La loi de Moore

### **II. La problématique de l'oxyde de grille**

#### II.A. L'oxyde de grille préalablement utilisé : le $\text{SiO}_2$

#### II.B. L'effet de la miniaturisation sur l'oxyde de grille

### **III. Les solutions envisagées pour la miniaturisation**

#### III.A. Première solution : diminuer l'épaisseur de l'oxyde de grille $\text{SiO}_2$

#### III.B. Deuxième solution : l'introduction des oxynitrures, $\text{SiO}_x\text{N}_y$

#### III.C. Troisième solution : l'introduction des matériaux « high-k »

### **IV. Spécifications attendues pour les matériaux « high-k »**

#### IV.A. La roadmap appliquée aux matériaux « high-k » : spécifications ITRS

#### IV.B. Compatibilité avec la technologie silicium

### **V. Quelques exemples de matériaux « high-k »**

#### V.A. L'oxyde de Titane, $\text{TiO}_2$

#### V.B. L'oxyde de Zirconium, $\text{ZrO}_2$

#### V.C. L'oxyde de lanthane – $\text{La}_2\text{O}_3$

### **VI. Conclusion**

### **Références**

*Ce premier chapitre décrit le contexte général de l'étude sur les matériaux à haute permittivité, « high-k ». La problématique liée à la miniaturisation dans le domaine de la microélectronique est exposée, ainsi que le cheminement qui a favorisé l'apparition des matériaux « high-k » en vue de leur intégration comme diélectrique de grille dans les transistors de générations futures.*

---

## **I. Historique: du transistor au microprocesseur**

### **I.A. Le transistor MOS**

Le transistor MOS à effet de champ (MOSFET) est le composant électronique fondamental à la fabrication de circuits intégrés [LIL\_28].

#### **I.A.1 Principe de fonctionnement**

Le principe du transistor MOS est comparable à un interrupteur. Son fonctionnement est basé sur la modulation de transport d'une densité de charges le long d'une couche semi-conductrice par le biais d'un champ électrique qui lui est appliqué perpendiculairement. Le champ électrique est géré par une électrode de commande (la grille) à travers une couche isolante (l'oxyde de grille). Les charges responsables de la conduction sont les électrons dans le cas d'un nMOSFET et les trous dans le cas d'un pMOSFET. Leur transport se fait entre la source qui fournit les porteurs et le drain qui les collecte sous forme de courant. Enfin, dans le MOSFET, il existe deux modes de fonctionnement :

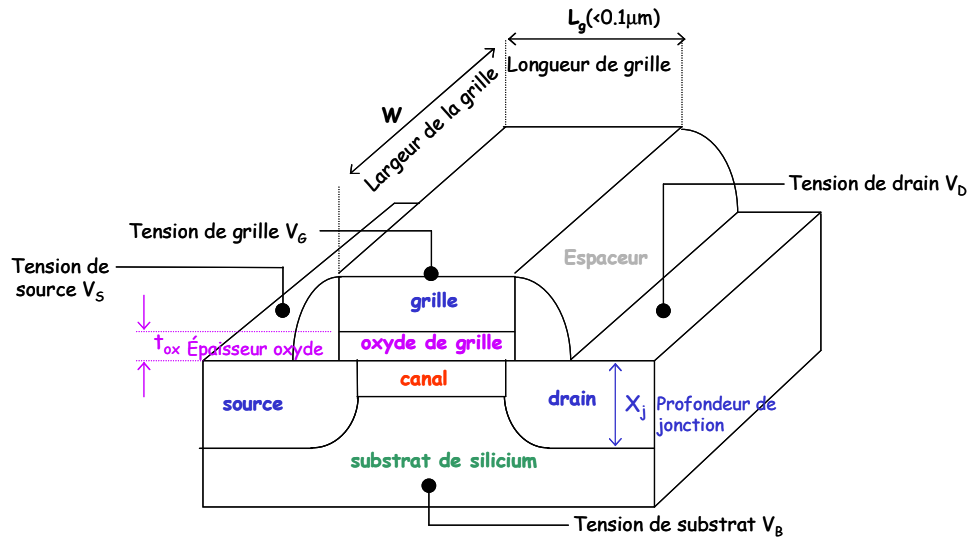
- « à enrichissement » qui correspond à une conduction par porteurs minoritaires (canal surfacique).
- « à appauvrissement » qui correspond à une conduction par porteurs majoritaires (canal enterré).

#### **I.A.2 Le transistor MOSFET**

Le transistor MOS est constitué de 4 électrodes que sont la grille, la source, le drain et le substrat comme représenté sur la figure 1. Sa longueur est caractérisée par la longueur et la largeur de grille, notés  $L_g$  et  $w$ . L'épaisseur de l'oxyde de grille est notée  $t_{ox}$ .



Les tensions appliquées sont référencées par rapport à la source qui est mise à la masse. Les différences de potentiels entre la source et les autres électrodes, sont respectivement  $V_G$ ,  $V_D$  et  $V_B$ .



**Figure 1 :** Schéma d'un transistor MOSFET.

Le transistor peut-être schématisé comme l'assemblage de trois modules :

- ⌘ Le module de grille, constitué de l'électrode de grille qui commande le transistor. Le diélectrique de grille isole la grille du canal de conduction.
- ⌘ Le module du canal est constitué de la zone du substrat, située sous la grille, dans laquelle va se faire la conduction. Cette zone est dopée p pour un nMOS et n pour un pMOS. Dans le cas du fonctionnement à enrichissement, le canal de conduction se situe à l'interface avec l'oxyde de grille.
- ⌘ Le module des jonctions est constitué des sources/drains

### I.A.3. Les grandeurs caractéristiques

- ⌘ La tension de seuil  $V_{th}$

La grandeur  $V_{th}$  caractérise la tension  $V_G$  à appliquer pour créer la couche d'inversion forte, correspondant à une concentration de porteurs minoritaires en surface (électrons dans le cas du nMOS) égale à la concentration des porteurs majoritaires dans le substrat (trous du nMOS). Ainsi, quand on

applique une tension de grille inférieure à  $V_{th}$ , le transistor est en régime sous le seuil ou bloqué. Quand cette tension est supérieure à  $V_{th}$ , le transistor est en régime d'inversion ou passant.

#### ☞ Les effets canaux courts : SCE et DIBL

Les effets canaux courts combinent l'effet de canal court (Short Channel Effect, SCE) et l'effet d'abaissement de la barrière de potentiel par la tension de drain (Drain induced Barrier Lowering, DIBL). Les deux phénomènes sont interprétés comme une diminution de la barrière de potentiel, due au recouvrement des zones désertées côté source et drain.

Ce phénomène se traduit par une diminution de la tension  $V_{th}$  sur les dispositifs à canal court

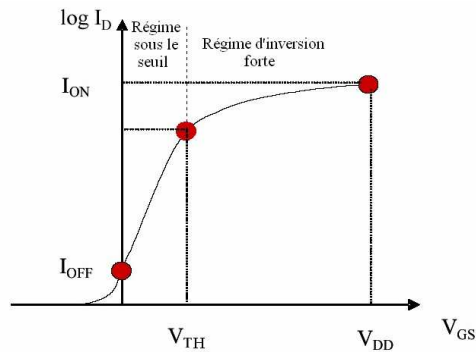
#### ☞ Le courant $I_{ON}$

Le courant  $I_{ON}$  est obtenu en régime de forte inversion, lorsque le courant sature ( $V_G \equiv V_D$ ). Il correspond à l'état « passant » dans du MOS c'est-à-dire au passage du courant du drain.

#### ☞ Le courant $I_{OFF}$

Le courant  $I_{OFF}$  correspond à l'état dit « bloqué » du transistor, c'est-à-dire, lorsque  $V_G = 0$ , le courant de drain  $I_{DS}$  équivaut au courant de fuite  $I_{OFF}$ .

Selon son fonctionnement, le MOS peut basculer d'un état bloqué quand  $V_G = 0$ , où le courant de drain correspond au courant de fuite  $I_{OFF}$  (figure 2), à un état passant où  $V_G \geq V_D$ , le courant de drain correspond au courant  $I_{ON}$ .



**Figure 2:** Caractéristique de sortie  $I_D = f(V_G)$  d'un transistor N-MOS [WEB\_05]

L'utilisation des transistors MOS concerne principalement deux applications :

1. les applications « Haute Performance » concernent principalement les puces MPU (Micro Processor Unit). La vitesse de fonctionnement de ces circuits est très rapide mais en contrepartie, ils ont une forte consommation électrique en état de veille.
2. les applications « Basse Consommation » que l'on trouve, par exemple, dans les dispositifs portables. Pour cette catégorie, il existe les composants LOP (Low Operating Power, à faible puissance d'opération) qui ont une grande vitesse de calcul et le transistor à très faible puissance de veille, LSTP (Low STandby Power), nécessitant un courant de fuite très faible puisque la puissance statique doit être minimale.

#### **I.A.4. Effets parasites associés aux générations technologiques futures.**

Les applications de la technologie CMOS (utilisant la complémentarité du nMOS et du pMOS), requièrent un fonctionnement optimal des transistors qui consiste à maintenir un courant  $I_{ON}$  élevé et un courant  $I_{OFF}$  faible (autrement dit faible consommation statique). Avec la miniaturisation, la réduction de  $L_g$  engendre des phénomènes parasites qui peuvent rendre le transistor inopérant. Ces effets, s'ils ne sont pas supprimés, doivent être limités. Les effets parasites sont principalement :

☞ Les effets canal court. Pour réduire ces effets, il est possible de :

- Diminuer la profondeur de la jonction  $X_j$
- Augmenter le dopage du substrat  $N_b$
- Réduire l'épaisseur d'oxyde  $T_{ox}$

☞ Le courant  $I_{ON}$  qui diminue. Pour augmenter  $I_{ON}$  on peut :

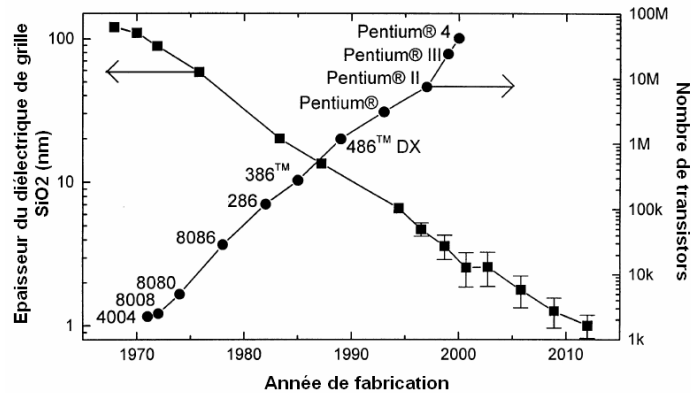
- Diminuer les résistances séries  $R_s$  des jonctions
- Augmenter la mobilité des porteurs dans le canal
- Augmenter la capacité de l'oxyde de grille  $C_{ox}$ .

En particulier, nous verrons que cette étude est consacrée à la diminution de l'épaisseur de l'oxyde de grille (et l'augmentation de sa capacité) de manière à conserver le couplage capacitif entre la grille et le canal. L'ensemble des problèmes et des solutions concernant la réduction de l'oxyde de grille est décrit dans les paragraphes et chapitres suivants.

### **I.B. La loi de Moore**

Les progrès technologiques lors de la fabrication des circuits intégrés, en particulier la miniaturisation, ont donné lieu à la Loi de Moore. Celle-ci a été exprimée en 1965 par Gordon Moore,

ingénieur de Fairchild Semiconductor. Elle énonce que la densité des composants double tous les ans depuis 1959. Cette augmentation exponentielle est rapidement nommée « Loi de Moore » ou, compte tenu de l'ajustement ultérieur, « Première loi de Moore » (figure 3).



**Figure 3:** Illustration de la loi de Moore [ALM\_03]

En 1975, Moore réévalue le rythme de croissance. Désormais, elle double tous les 18 mois et donc reste exponentielle. Elle s'écrit donc, en notant  $c_t$  le nombre de composants sur une puce, et  $t$  l'année (équation [1]):

$$c_t = c_{1975} 2^{(t - 1975) / 1,5} \quad [1]$$

Cette deuxième loi peut, en principe, continuer encore jusqu'en 2015 avant d'être ralentie ou stoppée à cause des effets parasites énoncés auparavant. De plus, l'accroissement de la densité des microprocesseurs risque d'atteindre une limite physique : celle de la taille des atomes. Cependant, si la croissance s'arrête vers 2017 nous disposerons tout de même de processeurs et de mémoires 167 fois ( $2^{11/1,5}$ ) plus rapide qu'en 2006.

## II. La problématique de l'oxyde de grille

Dans le milieu de la microélectronique, le diélectrique de grille est assimilé à un isolant, autrement dit, un faible courant parcourt le diélectrique. La réduction des dimensions  $w$  et  $L_g$  (figure 1), implique la diminution de l'épaisseur de l'oxyde de grille  $t_{ox}$ . Dans le cas de l'oxyde de silicium, le courant qui le

traverse n'est plus négligeable. Dans la suite du paragraphe nous allons décrire les problèmes liés au diélectrique de grille et les limitations de l'oxyde de grille standard, le  $\text{SiO}_2$ .

## II.A. L'oxyde de grille préalablement utilisé : le $\text{SiO}_2$

Lors de la fabrication des transistors MOSFET, l'oxyde  $\text{SiO}_2$  est facilement introduit puisque c'est un oxyde naturel du silicium. Il est thermiquement stable et résiste à la diffusion des dopants. Il présente d'excellentes propriétés diélectriques puisqu'il a une permittivité de 3,9 et une largeur de bande interdite de 8,9 eV. Il a l'avantage de former une interface idéale avec le silicium.

Le  $\text{SiO}_2$  contient une très faible densité de défauts à l'interface ( $<10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) et dans le volume ( $<10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Enfin, il a un champ de claquage élevé, d'environ 15 MV/cm.

De telles propriétés font du  $\text{SiO}_2$  un très bon isolant, même pour des faibles épaisseurs.

## II.B. L'effet de la miniaturisation sur l'oxyde de grille

Lors de la croissance du  $\text{SiO}_2$  sur le silicium, il se forme un film de transition où l'oxyde est sous-stœchiométrique [MUL\_99]. Cette épaisseur de transition, estimée à 1 nm [OUR\_87], contient des défauts. Ceux-ci agissent comme des pièges qui, à terme, vont détériorer les performances des circuits intégrés. Ces défauts sont liés à la présence d'espèces intermédiaires, des liaisons Si-OH qui sont responsables de la dégradation des films [LUC\_85]. Ainsi, lorsque les longueurs de grille sont réduites, on se rapproche de cette épaisseur de transition. En conséquence, l'impact des défauts sur les propriétés électriques est amplifié. Nous verrons que la réduction des dimensions engendre aussi d'autres difficultés.

## III. Les solutions envisagées pour la miniaturisation

### III.A. Première solution : diminuer l'épaisseur de l'oxyde de grille $\text{SiO}_2$

La miniaturisation des transistors se traduit par la diminution de la longueur de grille. En parallèle, le couplage capacitif entre la grille et le substrat doit augmenter, ou rester constant (équation [2]). En conséquence, pour conserver ces propriétés, l'épaisseur d'oxyde de grille  $t_{\text{ox}}$  est réduite.

$$C = \frac{k\epsilon_0 S}{t_{ox}} \quad [2]$$

avec : C la capacité,

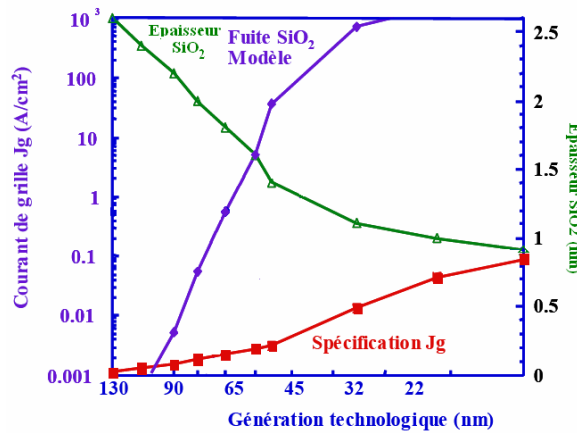
k la constante diélectrique,

$\epsilon_0$  la permittivité du vide,

S la surface,

et  $t_{ox}$  l'épaisseur physique de l'oxyde.

Pour augmenter la capacité de l'oxyde de grille, la première solution serait de diminuer l'épaisseur physique de  $\text{SiO}_2$ . C'est ce qui a été effectivement appliqué jusqu'au nœud technologique de 90 nm. Dans ce cas, l'épaisseur du  $\text{SiO}_2$  est supérieure ou égale à 2 nm, et le courant de fuite n'est pas un facteur limitant. Pour les nœuds technologiques de 65 nm et 45 nm, les limites du  $\text{SiO}_2$  sont atteintes, et la recherche de nouveaux matériaux est nécessaire. La figure 4 représente les performances du  $\text{SiO}_2$  pour les applications « basse consommation » (LOP), et met en évidence, l'écart entre le courant de fuite du  $\text{SiO}_2$  et les spécifications en fonction des générations technologiques.

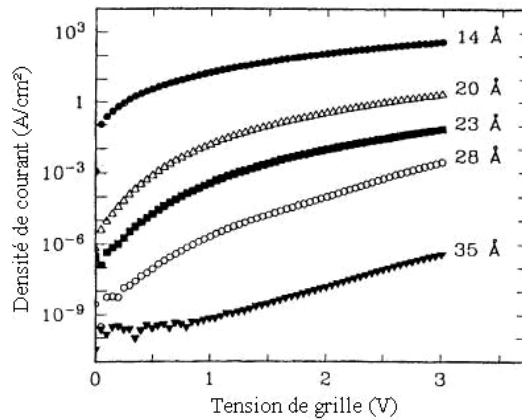


**Figure 4:** Données ITRS pour les transistors pour les applications « basse consommation » (LOP). Le courant de grille croît exponentiellement lorsque l'épaisseur d'oxyde  $\text{SiO}_2$  diminue [GAR\_04].

Lorsque l'épaisseur de l'oxyde de grille est inférieure à 2 nm, les différentes limitations sont :

- Les courants de fuite, liés au courant tunnel (Annexe I) des électrons à travers l'oxyde  $\text{SiO}_2$ , excèdent les 1 A/cm² à 1V, et deviennent inacceptables [ROB\_04][WAL\_03][WAL\_02][WIL\_01]. Afin d'illustrer ces propos, les densités de courant de la grille, en fonction de la tension de grille, sont tracées sur la figure 5. Pour des transistors fabriqués avec un diélectrique de grille inférieur à

3,5 nm, le courant de fuite augmente exponentiellement [ALM\_03] ce qui dégrade la fiabilité du composant.



**Figure 5:** Densité de courant de la grille en fonction de la tension de grille pour une capacité CMOS avec différentes épaisseurs d'oxyde de grille SiO<sub>2</sub> [ALM\_03].

- ⌘ La mobilité des porteurs dans le canal diminue [BUC\_00] [LO\_97]. La diminution de la mobilité est liée à la difficulté de créer des interfaces de bonnes qualités [RIM\_02][WEB\_04]. Cette dégradation est associée à la présence de charges dans le diélectrique et aux interfaces.
- ⌘ Le phénomène d'électrons chauds qui dégrade les propriétés du diélectrique. Ces électrons, d'une énergie variant de 1 à 3 eV, traversent le canal de la source au drain et irradient l'interface Si/SiO<sub>2</sub>. Cela enclenche une succession de phénomènes physiques (effet tunnel, création de pièges, ionisation par impact, génération d'états d'interfaces) ou chimiques (réactions avec l'hydrogène). Au final, la tension de claquage du diélectrique diminue et la fiabilité du système est réduite [ALM\_03].
- ⌘ La fiabilité des films SiO<sub>2</sub> face au claquage électrique diminue avec l'épaisseur.

Les problèmes rencontrés lors de la diminution de l'épaisseur de l'oxyde de grille SiO<sub>2</sub> vont donc affecter les performances électriques (réduction de la tension de seuil, résistance au claquage, courant de fuite). Les propriétés des composants sont dégradées ainsi que le contrôle de fabrication et la reproductibilité. L'ensemble de ces arguments démontre donc l'intérêt de remplacer l'oxyde de grille SiO<sub>2</sub> par des matériaux à plus forte permittivité  $\epsilon$ .

### III.B. Deuxième solution : l'introduction des oxynitrures, $\text{SiO}_x\text{N}_y$

La recherche portant sur les problèmes des forts courants de fuite, de la pénétration du bore et de la diminution de la fiabilité de l'oxyde  $\text{SiO}_2$ , a favorisé l'intégration de matériaux diélectriques tels que les oxynitrures comme solution à moyen terme.

L'incorporation d'azote dans le  $\text{SiO}_2$  est l'élément qui permet de résister à la diffusion de bore grâce à la formation du réseau constitué par les liaisons Si-O-N [ELL\_99]. En parallèle, la présence d'une faible quantité d'azote ( $N \sim 0,1 \text{ at. \%}$ ) au niveau de l'interface avec le canal Si permet d'améliorer les performances du composant [YAN\_99][GUO\_98].

Les travaux de Borland énoncent les performances concernant les oxynitrures [BOR\_05]. Le SiON, contenant un pourcentage élevé en azote, est utilisé pour les applications hautes performances avec des longueurs de grille de 65 à 45 nm. L'oxyde a une permittivité de 6, et sa forte composition en azote (30 à 40 %) permet de diminuer les courants de fuite de deux ordres de grandeur par rapport au  $\text{SiO}_2$ .

Enfin, une épaisseur d'oxyde équivalente en  $\text{SiO}_2$  (définie au paragraphe suivant) d'une valeur de 0,75 nm, avec un courant de fuite de  $95 \text{ A/cm}^2$  a été atteinte par Matsushita et al. [MAT\_05]. Ce résultat remplit les conditions des nœuds 45 nm pour les applications hautes performances.

### III.C. Troisième solution : l'introduction des matériaux « high-k »

La troisième solution, pour augmenter la capacité de l'oxyde de grille, est l'utilisation de matériaux avec une constante diélectrique  $k$ , plus élevée que celle du  $\text{SiO}_2$ . Il est ainsi possible de conserver un dispositif aminci fonctionnel et, de plus, d'avoir une meilleure flexibilité sur l'épaisseur de l'oxyde déposé. L'utilisation des matériaux « high-k » permet de déposer une épaisseur  $t_{\text{ox}}$  plus élevée comparée au  $\text{SiO}_2$  tout en conservant les mêmes propriétés capacitatives.

Pour une capacité donnée, si l'épaisseur du diélectrique,  $t_{\text{HK}}$ , est plus élevée, le courant de fuite,  $J_g$ , sera réduit car le courant tunnel est inversement proportionnel à l'exponentielle de l'épaisseur physique [WIL\_01][BUC\_99] [SCH\_97] (équation [3]). Il est donc possible, en remplaçant l'oxyde de grille par les matériaux « high-k », de résoudre une partie des limitations électriques du  $\text{SiO}_2$ .

$$J_g = \frac{A}{t_{\text{HK}}} \exp \left\{ -2t_{\text{HK}} \sqrt{\frac{2m_{\text{eff}}q}{\hbar^2} \left\{ \Phi_B - \frac{V_{\text{HK}}}{2} \right\}} \right\} \quad [\text{WIL}_01] \quad [3]$$

avec :

A : constante



$t_{HK}$  : épaisseur physique du diélectrique

$m_{eff}$  : masse effective des porteurs

$q$  : charge électronique

$\hbar$  : constante de planck

$\phi_B$  : hauteur de barrière du « high-k »

$V_{HK}$  : la perte de tension à travers le diélectrique

Dans le but de comparer les performances du  $SiO_2$  avec le matériau « high-k », une valeur commune a été établie. Cette valeur est nommée Epaisseur d'Oxyde Equivalente (EOT – Equivalent Oxide Thickness). Il ne s'agit pas de l'épaisseur physique du film diélectrique, mais de l'épaisseur électrique qu'aurait le film s'il était composé de  $SiO_2$ . L'EOT est définie par la formule suivante (équation [4]) :

$$EOT = \frac{k_{ox}}{k_{high-k}} \cdot t_{high-k} \quad [4]$$

où la constante diélectrique  $k$  est la permittivité relative du matériau :  $\epsilon = k\epsilon_0$ ,

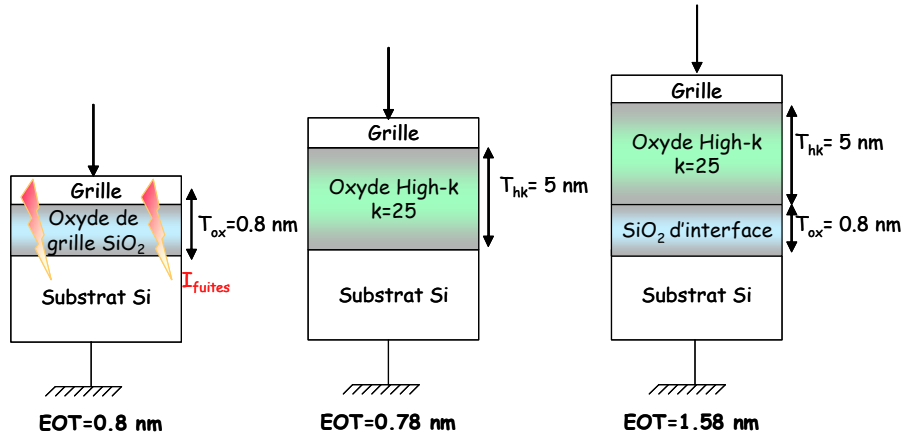
avec  $k_{ox}$  : la constante diélectrique statique du  $SiO_2$  qui vaut 3,9,

$k_{high-k}$  : la constante diélectrique du matériau « high-k »,

$t_{high-k}$  : l'épaisseur physique du diélectrique

$\epsilon_0$  : la permittivité du vide.

Prenons un exemple pour illustrer l'EOT. Un matériau « high-k », avec une constante diélectrique de 25 est choisi. Il est déposé sur le silicium pour une épaisseur de 5 nm. Cela correspond, grâce à l'utilisation de l'équation [4], à une EOT de 0,78 nm. La figure 6 résume l'intérêt de l'emploi de l'EOT.



**Figure 6 :** Illustration de l'EOT, valeur permettant de comparer l'épaisseur électrique de l'oxyde diélectrique avec l'oxyde de référence SiO<sub>2</sub>.

Sur la figure 6, le dernier cas tient compte d'une interface SiO<sub>2</sub>. Cette interface est, le plus souvent, volontairement formée avant le dépôt du matériau « high-k ». Sinon, elle peut être créée lors du dépôt par la diffusion d'oxygène à travers le matériau ou lors des réactions thermodynamiques. Dans ce cas, l'épaisseur, la densité et la qualité de l'interface ne sont pas contrôlées. Dans les deux cas, l'oxyde de grille est alors composé de deux matériaux en série. La capacité totale – C<sub>tot</sub> – de l'empilement est donc exprimée par la relation suivante (équation [5]) :

$$\frac{1}{C_{\text{tot}}} = \frac{1}{C_{\text{high-k}}} + \frac{1}{C_{\text{SiO}_2}} \quad [5]$$

La présence de cette interface tend à diminuer la valeur de la capacité du diélectrique « high-k ». En tenant compte de cette interface la relation [4] prend alors la forme de l'équation [6] :

$$EOT = \frac{k_{\text{ox}}}{k_{\text{high-k}}} \cdot t_{\text{high-k}} + t_{\text{interface}} \quad [6]$$

L'EOT dépend de l'épaisseur de l'interface SiO<sub>2</sub>, et sa valeur est alors plus élevée. Un des enjeux pour l'intégration des « high-k » est donc de contrôler cette interface, c'est-à-dire de maîtriser le démarrage de croissance du diélectrique sur SiO<sub>2</sub> et s'assurer de la stabilité de cette interface de départ.

## IV. Spécifications attendues pour les matériaux « high-k »

### IV.A. La roadmap appliquée aux matériaux « high-k » : spécifications ITRS

L'intérêt des matériaux dits « high-k », matériaux à forte permittivité (ou constante diélectrique), est apparu ces dernières années suite à l'évolution très rapide des technologies des semi-conducteurs. En effet, la miniaturisation influence la technologie et les matériaux habituellement utilisés [WIL\_01].

Ces nouvelles solutions doivent répondre aux critères de performance et de fonctionnement des circuits intégrés. Ces paramètres sont établis dans l'ITRS [ITRS\_05] (International Technology Roadmap for Semiconductors). Ils sont mis à jour tous les ans, suite aux avancées de la recherche.

Actuellement, l'enjeu dans la mise en place de ces nouveaux matériaux concerne essentiellement le contrôle des interfaces physiques avec le silicium et les autres matériaux constituant le composant. Certains critères de l'ITRS sont présentés dans le tableau 1.

| Année de mise en production                           |                             | 2003      | 2005      | 2007      | 2010      | 2013      | 2016      |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Nœud technologique (nm)                               | DRAM                        | 100       | 80        | 65        | 45        | 32        | 22        |
|                                                       | MPU                         | 107       | 80        | 65        | 45        | 32        | 22        |
| Applications haute performance (HP)                   | $L_g$ (nm)                  | 45        | 32        | 25        | 18        | 13        | 9         |
|                                                       | EOT (nm)                    | 1,1 - 1,6 | 0,8 - 1,3 | 0,6 - 1,1 | 0,5 - 0,8 | 0,4 - 0,6 | 0,4 - 0,5 |
|                                                       | $V_{dd}$ (V)                | 1         | 0,9       | 0,7       | 0,6       | 0,5       | 0,4       |
|                                                       | $I_L$ (nA/ $\mu$ m) à 100°C | 70        | 300       | 1000      | 3000      | 7000      | 10000     |
| Applications faible puissance en fonctionnement (LOP) | $L_g$ (nm)                  | 65        | 45        | 32        | 22        | 16        | 11        |
|                                                       | EOT (nm)                    | 1,6 - 2,0 | 1,2 - 1,6 | 1,0 - 1,4 | 0,8 - 1,2 | 0,7 - 1,1 | 0,6 - 1,0 |
|                                                       | $V_{dd}$ (V)                | 1,1       | 1         | 0,9       | 0,8       | 0,7       | 0,6       |
|                                                       | $I_L$ (pA/ $\mu$ m)         | 100       | 300       | 700       | 1000      | 3000      | 10000     |
| Applications faible puissance en mode veille (LSTP)   | $L_g$ (nm)                  | 75        | 53        | 37        | 22        | 16        | 11        |
|                                                       | EOT (nm)                    | 2,0 - 2,4 | 1,6 - 2,0 | 1,2 - 1,6 | 0,9 - 1,3 | 0,8 - 1,2 | 0,7 - 1,1 |
|                                                       | $V_{dd}$ (V)                | 1,2       | 1,2       | 1,1       | 1         | 0,9       | 0,9       |
|                                                       | $I_L$ (pA/ $\mu$ m)         | 1         | 1         | 3         | 3         | 7         | 10        |

**Tableau 1:** Exemple des critères requis par L'ITRS 2005 concernant l'empilement de la grille dans les transistors CMOS. Paramètres :  $L_g$ , longueur de grille ;  $V_{dd}$ , tension d'alimentation ;  $I_L$ , courant de fuite du diélectrique de grille. Sigles: *DRAM* : *Dynamic Random Access Memory* ; *MPU* : *Micro Processor Unit*. Les zones gris clair correspondent aux points bloquants où les propriétés du  $\text{SiO}_2$  seront à leurs limites pour répondre aux spécifications requises. Les zones gris foncés représentent les nœuds technologiques pour lesquels des solutions doivent être trouvées.

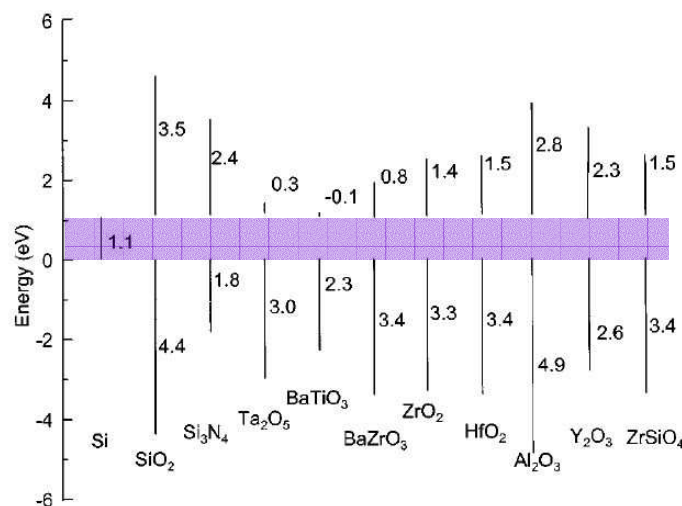
Les objectifs fixés par l'ITRS, ont mis en évidence la nécessité d'employer des matériaux « high-k ». Ce besoin a été identifié en 1999 avec l'apparition des MOSFETs ayant une longueur de grille de 65 nm. Cependant, bien que certains matériaux « high-k » prometteurs aient été identifiés, les recherches se

poursuivent sur les performances fondamentales, les problèmes de fiabilité et d'intégration. En conséquence, l'entrée de ces matériaux en production n'est pas estimée avant 2008.

## IV.B. Compatibilité avec la technologie silicium

En plus du respect des performances électriques, le matériau sélectionné doit être compatible avec la technologie silicium. Il doit donc respecter certains paramètres pour être compatible avec les critères requis par l'ITRS [ALM\_03] [WAL\_01][LEE\_01].

- ☞ Il doit être compatible avec l'ensemble de la technologie d'intégration afin d'éviter la mise en place de nouvelles étapes.
- ☞ L'oxyde doit former une interface de très bonne qualité avec le canal en silicium, afin d'éviter la dégradation de la mobilité des porteurs liée à de la rétrodiffusion de ces porteurs par les défauts ou la rugosité d'interface.
- ☞ Concernant les propriétés intrinsèques, les « high k » doivent avoir :
  - Une forte permittivité ( $> 15$ ),
  - Une hauteur de barrière avec le silicium supérieure à 1.1 eV. Il s'agit du minimum d'énergie requis entre les bandes de conduction du silicium et de l'oxyde (figure 7). Cette valeur correspond à l'écart énergétique minimum, pour éviter le transport d'un électron par émission thermique ou par effet tunnel.



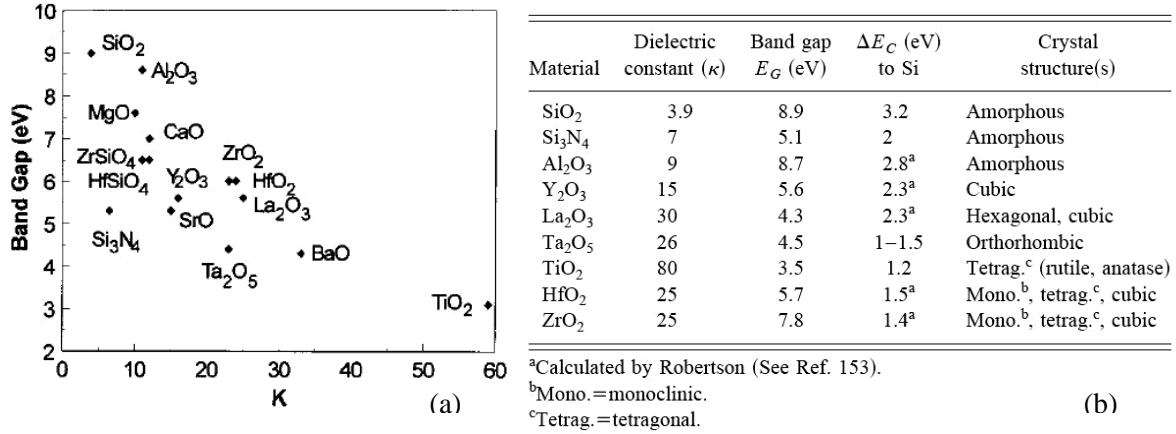
**Figure 7:** Ecarts de bandes d'énergie pour certains matériaux diélectriques « high-k » [WIL\_01].

- Une largeur de bande interdite supérieure à 5 eV. La largeur de la bande interdite diminue lorsque la constante diélectrique augmente (figure 8).
- ✎ Il doit avoir une bonne stabilité thermique autrement dit
  - Une bonne stabilité face aux différentes étapes de l'intégration. Un des points bloquant est la stabilité du matériau « high-k » en contact direct avec le silicium et le polysilicium à haute température [HUB\_96]. En effet, il faut considérer les réactions chimiques, l'interdiffusion des espèces et l'évolution de la structure cristalline, lors de l'intégration des matériaux [TAR\_94] [PHI\_95]:
  - Ils doivent résister à la diffusion des dopants lors de l'activation de la grille.
- ✎ La qualité de l'interface avec le diélectrique doit présenter :
  - Un minimum de pièges et de charges fixes ( $<10^{10}/\text{cm}^2$ ).
  - La mobilité doit être à hauteur de 90% de celle du  $\text{SiO}_2$  à EOT égale.
  - Une fiabilité et stabilité à long terme.

## **V. Quelques exemples de matériaux « high-k »**

Quelques matériaux « high-k » envisagés pour leur intégration dans les oxydes de grille sont présentés en figure 8.

De nombreuses études ont été menées, pour tester la stabilité thermodynamique des différents matériaux en contact direct avec le silicium [HUB\_96] [ROB\_04] [GUT\_02] [STE\_04]. Cependant, la thermodynamique ne tient pas compte de la cinétique. Cette dernière peut limiter la faisabilité d'une réaction ou même empêcher totalement les réactions d'interface [ALM\_03]. De plus, les dépôts « high-k », en couche mince dans des conditions industrielles, s'effectuent en dehors des lois d'équilibre. En effet, les temps de dépôts sont courts, les budgets thermiques sont faibles ainsi que les quantités de matières déposées. Les aspects thermodynamiques, portant à controverse entre la théorie et l'expérience, ne seront donc pas étudiés ici.



**Figure 8:** L'énergie de bande interdite est représentée en fonction de la constante diélectrique pour les matériaux envisageables en tant qu'oxydes de grille. Figure (a) issue de Peacock et Robertson [PEA\_02]. Figure (b) : issue de Wilk, Wallace et Anthony [WIL\_01].

## V.A. L'oxyde de Titane, TiO<sub>2</sub>

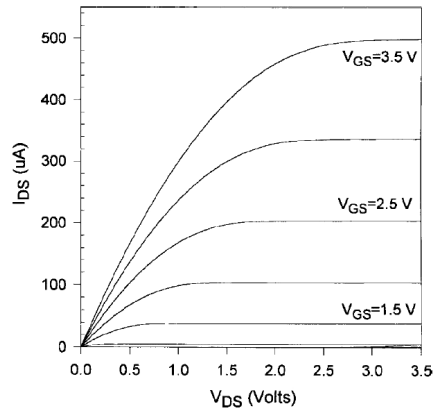
Le matériau TiO<sub>2</sub> appartient (comme ZrO<sub>2</sub> et HfO<sub>2</sub>) au groupe IVB des oxydes métalliques. Il a été envisagé pour les applications du type mémoire et transistor. C'est un matériau qui présente une constante diélectrique très élevée,  $k = 80-100$ , dont les propriétés dépendent à la fois de sa structure cristalline, et de la méthode de dépôt [WIL\_01]. Son énergie de bande interdite est de 3,5 eV quand le film est amorphe [FUY\_86], de 3,2 eV pour la phase anatase, et de 3 eV pour la phase rutile [PAS\_78].

Le titane a différent état d'oxydation, Ti<sup>1+</sup>, Ti<sup>2+</sup>, Ti<sup>3+</sup> et Ti<sup>4+</sup> ce qui engendre des problèmes liés aux sous-oxydes. En effet, un oxyde sous-stoechiométrique peut contenir des lacunes d'oxygène qui agissent comme des pièges de porteurs et favorisent l'augmentation des courants de fuite. Lorsque le TiO<sub>2</sub> cristallise (vers 400°C), sa nature polycristalline dégrade les courants de fuite puisque la formation des joints de grains crée des chemins de conduction privilégiés dans l'oxyde.

Les transistors élaborés avec le diélectrique TiO<sub>2</sub>, déposés par la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), permettent d'accéder à une EOT < 2 nm pour des films de 8 à 12 nm [CAM\_97]. Cependant, les performances de ces transistors sont limitées par la forte épaisseur de l'interface (qui s'est formé durant le procédé CVD et le recuit après dépôt), et la forte densité d'états d'interface (10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>eV<sup>-1</sup>). De plus, les courants de fuite obtenus sont très élevés (figure 9). La contamination en carbone dans les couches est en partie responsable de la dégradation du courant I<sub>f</sub>. Il est possible que le

carbone incorporé dans les films crée des défauts dans la bande interdite, ce qui va faciliter le passage du courant. Pour diminuer ce phénomène, un précurseur en titane, sans carbone a été synthétisé [GIL\_98].

Finalement, malgré des valeurs de constante  $k$  très tentante, le  $\text{TiO}_2$  a été abandonné pour les applications en microélectronique du fait de son instabilité et de sa tendance à générer une épaisseur élevée à l'interface.



**Figure 9:** Caractéristiques  $I(V)$  pour un film de  $\text{TiO}_2$  de 19 nm d'épaisseur, dans une structure capacité MIS (Métal Isolant Semi-conducteur), de type p. La capacité dépend de la polarisation de la grille (platine). L'analyse, qui tient compte d'une forte épaisseur de l'interface  $\text{SiO}_2$ , indique que la constante diélectrique totale de l'empilement est de 30. [CAM\_97].

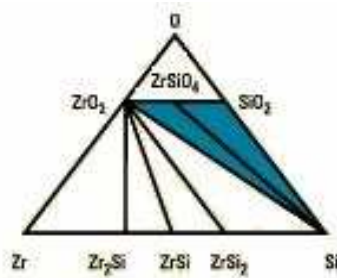
## V.B. L'oxyde de Zirconium, $\text{ZrO}_2$

Des matériaux tels que  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{HfO}_2$  (qui sera décrit dans le *chapitre I*), qui présentent des propriétés physiques très similaires, ont été initialement utilisés comme des matériaux d'encapsulation optique et dans les systèmes DRAM.

Leur constante diélectrique théorique est évaluée entre 20 et 25 [WIL\_01][COP\_00], avec une énergie de bande interdite, pour le  $\text{ZrO}_2$  entre 5,1 eV et 7,8 eV [HOU\_00]. Les phases cristallines du  $\text{ZrO}_2$  (phase monoclinique, tétragonale et cubique), dépendent des conditions de température et de pression. Selon la technique de dépôt utilisée, il est possible d'obtenir un mélange des phases. Cependant, la structure se stabilise généralement dans la phase monoclinique (phase la plus stable thermiquement), lors de recuits à haute température, dans la gamme 800°C- 900°C [YU\_03].

La mise en œuvre du  $\text{ZrO}_2$  directement sur le substrat de silicium génère l'apparition d'une interface instable avec le silicium. Ce phénomène est lié aux réactions chimiques et à l'interdiffusion des

espèces [PAR\_98][HUN\_99]. Cela donne lieu, généralement à l'apparition d'une interface  $\text{SiO}_2$  (ou d'un sous-oxyde) [WIL\_01] et/ou une interface de silicate  $\text{ZrSiO}_4$  [WAL\_01']. Selon le diagramme de phase ternaire de Zr-Si-O,  $\text{ZrO}_2$  peut être stable en contact avec le silicium pour les hautes températures (vers  $900^\circ\text{C}$ ) et peut générer des composés siliciurés du type Zr-Si (figure 10).



**Figure 10:** Diagramme de phase ternaire du zirconium et de l'oxygène en contact avec le silicium des composés oxydes, silicate et siliciure créés avec l'élément Zr. Les lignes entre les composés sont représentatives de composés stables en contact entre eux à une température égale ou inférieure à  $900^\circ\text{C}$  et en dessous (issue de la publication de Wallace [WAL\_01']).

L'étude de Zhang [ZHA\_03] montre qu'il est cependant possible de synthétiser un matériau  $\text{ZrO}_2$  dans une phase amorphe, avec une stoechiométrie proche de 2 et une interface  $\text{ZrO}_2/\text{Si}$  abrupte. Le matériau reste stable pour des températures inférieures à  $600^\circ\text{C}$ . Au delà, le  $\text{ZrO}_2$  commence à cristalliser et une interface de 1 nm est mesurée. Cette interface peut-être soit un  $\text{SiO}_2$ , soit un  $\text{SiO}_x$  ou un  $\text{ZrSi}_x\text{O}_y$ . La présence de cette couche d'interface est néfaste puisqu'elle va augmenter l'EOT de l'oxyde de grille.

Dans la littérature, le  $\text{ZrO}_2$  présente des propriétés compatibles pour l'intégration des oxydes de grille. Cependant, dans la majorité des cas, le  $\text{ZrO}_2$  en contact avec le silicium donne généralement une interface métallique instable : du siliciure de zirconium [NG\_2003].

## V.C. L'oxyde de lanthane – $\text{La}_2\text{O}_3$

Le lanthane appartient à la famille des terres rares. Ces matériaux sont considérés comme de bons candidats pour leur utilisation en tant que « high-k » car la plupart d'entre eux forment un oxyde stable à l'interface avec le silicium, même après des traitements thermiques. L'oxyde de lanthane est envisagé dans les structures MOSFET car sa constante diélectrique varie entre 25 et 30 [KAN\_02] et a une énergie de bande interdite de 5,5 eV.



Le matériau peut être obtenu, dans une structure amorphe [OHM\_03] ou dans une structure polycristalline. Dans le dernier cas, le  $\text{La}_2\text{O}_3$  est soit dans une phase cubique qui a l'inconvénient d'être instable à l'air [IMA\_05], soit dans la phase hexagonale, soit dans un mélange des phases cubique et hexagonale [WIL\_01] [KAN\_02]. Quelle que soit sa structure, le matériau est stable en contact avec le silicium, et l'interface n'est composée que de quelques liaisons La-O-Si ne formant pas plus d'une monocouche [CHI\_05].

Les différentes études menées sur  $\text{La}_2\text{O}_3$  indique qu'une EOT de l'ordre de 1 nm (et moins) est possible et ce, quelle que soit la méthode de dépôt utilisée. En effet, les travaux de Guha et al. [GUH\_00] et Ohmi et al. [OHM\_03], utilisant la technique de dépôt par faisceau atomique, et de Kang et Rhee [KAN\_02] utilisant une technique utilisant des précurseurs métalorganiques (MOCVD) à injection liquide, mettent en évidence une EOT de 1 nm avec des courants de fuite de l'ordre de  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> à 1V. Il apparaît cependant dans ces études que les mécanismes de conduction du  $\text{La}_2\text{O}_3$  sont complexes. Il semble que le mécanisme dominant soit lié à l'effet tunnel et aux défauts chargés dans l'oxyde qui font écran et qui diminuent la valeur du champ de polarisation [CHI\_05][MIR\_05].

L'utilisation du  $\text{La}_2\text{O}_3$  est limitée par le décalage de la tension de bande plate  $V_{\text{FB}}$  qui semble dépendre du dopage du canal et du matériau utilisé pour l'électrode de grille [KUR\_05]. Ce décalage du  $V_{\text{FB}}$ , en général supérieur à 1V, semble lié à la présence de charges dans le film qui proviennent de la sous stœchiométrie du film ou de la sensibilité du film  $\text{La}_2\text{O}_3$  à l'humidité et qui peut générer la formation de  $\text{La}(\text{OH})_3$  [GUH\_00]. Ce matériau reste largement étudié, et des solutions commencent à apparaître pour améliorer ce phénomène du décalage du  $V_{\text{FB}}$  grâce à l'utilisation des électrodes de grilles métalliques et de précurseurs adaptés.

## **VI. Conclusion**

Les transistors des générations à venir, sont de plus en plus confrontés à l'apparition d'effets parasites dégradants les performances des circuits intégrés. Une des solutions envisagées dans cette étude concerne l'oxyde de grille, et une des alternatives de remplacement des oxydes de grille standard comme le  $\text{SiO}_2$  ou les oxynitrides, est constituée par les matériaux à forte permittivité. Ces matériaux doivent répondre à des spécifications établies par l'ITRS et doivent être compatibles avec la technologie du silicium. Ainsi de nombreux matériaux « high-k » sont étudiés. Parmi ces diélectriques, nous allons voir que l'oxyde d'hafnium, largement étudié depuis ces dernières années, est un bon candidat. Nous verrons dans le *chapitre I* que son intérêt provient de son potentiel d'intégration dans les technologies CMOS. Ses

propriétés physiques et électriques sont variées ce qui permet, dans le cas où il est déposé à l'aide d'une technique de dépôt adaptée, d'obtenir des films minces de différentes caractéristiques.

## Références :

- ~~~~~ A ~~~~~
- [ALM\_03]: R.M.C de Almeida, I.J.R Baumvol – “Reaction-diffusion in high-k dielectrics on Si –Surface Science Reports 49 (2003) 1-114.
- ~~~~~ B ~~~~~
- [BOR\_05]: O. Borland, E. Gurer, M. Benjamin, W. Skinner, T. Seidel, M. Schumacher – “Meeting challenges for engineering the gate stack“ – Solid State Technology – 48, 7 (2005).
- [BUC\_00]: D. Buchanan, E. Gusev, E. Cartier, H. Okon-Schmidt, K. Rim, M. Gribeliuk, A. Mocuta – “80 nm poly-silicon gated n-FETs with ultra-thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gate dielectric for ULSI applications“ – IEDM Technology Digest – p223 (2000).
- [BUCH\_99]: D.A Buchanan – Scaling the gate dielectric: material, integration and reliability” - IBM Journal of research development, 43 (3), 245 (1999).
- ~~~~~ C ~~~~~
- [CAM\_97]: S.A Campbell, D.C Gilmer, X. Wang, M.T Hisch, H.S Kim, W.L Gladfelter and J.H Yan – “MOSFET transistor fabricated with high permittivity TiO<sub>2</sub>” - IEEE Transactions on Electron Devices – 44, 104 (1997).
- [CHI\_05]: F.C Chiu, H.W Chou and J.Y Lee – “Electrical conduction mechanisms of metal/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si structure” – Journal of Applied Physics, 97 (2005).
- [COP\_00]: M. Copel, M. Gribelyuk and E. Gusev – “Structure and stability of ultrathin zirconium oxide layers on Si(001)” – Applied Physics Letters – 76,4 (2000).
- ~~~~~ E ~~~~~
- [ELL\_99]: K.A Ellis and R.A Buhrman – “Time-dependent diffusivity of boron in silicon oxide and oxynitride” – Applied Physics Letters – 74, 7 (1999).
- ~~~~~ F ~~~~~
- [FUY\_86]: T. Fuyuki and H. Matsunami – “Electronic properties of the interface between Si and TiO<sub>2</sub> deposited at very low temperature” – Japanese Journal of Applied Physics – 25, 1288 (1986).
- ~~~~~ G ~~~~~
- [GAR\_04]: Xavier Garros – thèse: “Caractérisation et modélisation de l’oxyde d’hafnium comme alternative à la silice pour les futures technologies CMOS submicroniques” – Université de Provence – Aix-Marseille I (2004).
- [GIL\_98]: D.C Gilmer, D.G Colombo, C.J Taylor, J. Roberts, G. Haustad, S.A Campbell, H.S Kim, G.D Wilk, M.A Gribelyuk and W.L Gladfelter – “Low temperature CVD of crystalline titanium dioxide films using tetranitratotitanium” - Chemical Vapor Deposition – 4, 9 (1998).

- [GUH\_00]: S. Guha, E. Cartier, M.A Gribelyuk, N.A Bojarczuk and M.C. Copel – “Atomic beam deposition of lanthanum- and Yttrium-based oxide thin films for gate dielectrics” – Applied Physics Letters – 77, 17 (2000).
- [GUO\_98]: X. Guo and T.P Ma – “Tunneling leakage current in oxynitride dependence on oxygen/nitrogen content” – IEEE Electron Device Letters – 19, 6 (1998).
- [GUT\_02]: M. Gutowski, J.E Jaffe, C.L Liu, M. stoker, R.I Hedge, R.S Rai and P.J Tobin – “ Thermodynamic stability of high-k dielectric metal oxides  $ZrO_2$  and  $HfO_2$  with Si and  $SiO_2$ ” – Applied Physics Letters, 80, 11 (2002).

H

- [HOU\_00]: M. Houssa, A. Stesmans and M. Naili – “Trap-assisted tunneling in high gate dielectric stacks” – Journal of Applied Physics – 87 (12), 8615 (2000).
- [HUB\_96]: K.J Hubbard and D.G Schlom – “Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon” – Journal of Material Research, 11, 11 (1996).

I

- [IMA\_05]: N. Imanaka, T. Masui and Y. Kato – “Preparation of the cubic-type  $La_2O_3$  phase by thermal decomposition of  $LaI_3$ ” – Journal of Solid State Chemistry – 178 (2005).
- [ITRS\_05]: [www.itrs.com](http://www.itrs.com) - ITRS Front-end Process 2005.

K

- [KAN\_02]: S.W Kang and S.W Rhee – “Deposition of  $La_2O_3$  films by direct liquid injection metallorganic chemical vapor deposition” – Journal of the Electrochemical Society – 149, 6 (2002).
- [KUR\_05]: A. Kuriyama, S.I. Ohmi, K. Tsutsui and H. Iwai – “Effect of post-metallization annealing on electrical characteristics of  $La_2O_3$  gate thin films” – Japanese Journal of Applied Physics – 44, 2 (2005).

L

- [LEE\_01]: S.J Lee, C.H Lee, Y.H Kim – “High-k gate dielectrics for sub-100 nm CMOS technology” - Solid-State and Integrated-Circuit Technology, 2001. Proceedings. 6th International Conference - Volume 1, 22-25, 303 – 308, IEEE (2001).
- [LIL\_28]: J.E Lilienfield – « Device for controlling electric current » - Brevet U.S 1 900 018 – 28 mars 1928.
- [LO\_97]: S.H Lo, D.A Buchanan, Y. Taur and W. Wang – Quantum-mechanical modelling of electron tunnelling current from the inversion layer of ultra-thin oxide nMOSFET's"- IEEE Electron Device Letters – 18 (5), 209 (1997).

M

- [MAT\_05]: D. Matsushita, K. Muraoka, K. Kato, Y. Nakasaki, S. Inumiya and M. Takayanagi – “Novel fabrication process to realize ultra-thin ( $EOT=0.7$  nm) and ultra-low-leakage SiON gate dielectrics’ – Microelectronic Engineering – 80, 424-31 (2005).

[MIR\_05]: E. Miranda, J. Molina, Y. Kim and H. Iwai – “Degradation of high-k  $\text{La}_2\text{O}_3$  gate dielectrics using progressive electrical stress” – Microelectronics Reliability – 45 (2005).

[MUL\_99]: D.A Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F.H Baumann, K. Evans-Lutterodt and G. Timp – “The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides” –Nature – 399, 758-761 (1999).

~~~~~ N ~~~~~

[NG_03]: K.L Ng, N. Zhan, N. Zhan, C.W Kok, M.C Poon and H. Wong – “Electrical characterization of the hafnium oxide prepared by direct sputtering of Hf in oxygen with rapide thermal annealing” - Microelectronic Reliability 43, 1289-1293 (2003).

~~~~~ O ~~~~~

[OHM\_03]: Ohmi, C. Kobayashi, I. Kashiwagi, C. Ohshima, H. Ishiware and H. Iwai – “Characterization of  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  thin films for high-k gate insulator application” - Journal of the Electrochemical Society – 150, 7 (2003).

~~~~~ P ~~~~~

[PAS_78]: J. Pascual, J. Camassel and H. Mathieu – “Fine structure in the intrinsic absorption edge of TiO_2 ” – Physical Review B – 18, 5606 (1978).

[PEA_02]: P.W Peacock and J. Robertson – “Band offsets and schottky barrier heights of high dielectric constant oxides – Journal of Applied Physics, 92, 8 (2002).

[PHI_95]: J.M Phillips – “Processing and properties of high Temperature superconductors”- International Workshop on Superconductivity - (1995).

~~~~~ R ~~~~~

[RIM\_02]: K. Rim, E.P Gusev, C.D’Emic, T. Kanarsky, H. chen, J. Chu, J. Ott, K. Chan, D. boyd, V. Mazzeo, B.H Lee, A. Mocuta, J. Welser, S.L Cohen, M. Jeong and H.S Wong – “Mobility enhancement in strained Si NMOSFETs with  $\text{HfO}_2$  gate dielectrics” – VLSI Technology digest of technical paper – p.12 (2002).

[ROB\_04]: J. Robertson – “high dielectric constant oxides” – The European Physical Journal Applied Physics – 28, 265 (2004).

~~~~~ S ~~~~~

[SCH_97]: A. Schenk and G. Heiser – “Modeling and simulation of tunnelling through ultra-thin gate dielectrics”-Journal of Applied Physics- 81, 7900 (1997).

[STE_04]: S. Stemmer – “Thermodynamic considerations in the stability of binary oxides for alternate gate dielectrics in complementary metal-oxide-semiconductors” – Journal of vacuum science and technology B – 22, 2 (2004).

~~~~~ T ~~~~~

[TAR\_94]: E.J Tarsa, K.L McCormick and J.S Speck – “Epitaxial oxide thin films and heterostructure” – Material Research Society Symposium proceedings – 341, 73 (1994).

~~~~~ W ~~~~~

- [WAL_03]: R.M Wallace and G.D Wilk –“High-k dielectric materials for microelectronics” Critical Review in Solid State and Material Sciences - 28, 231 (2003).
- [WAL_02]: R.M Wallace and G.D Wilk –“High-k gate dielectric materials”- MRS Bulletin 27 (2002).
- [WAL_01]: R.M Wallace, G.D Wilk – “Exploring the limit of gate dielectric scaling” –Semiconductor international, 153 (2001).
- [WAL_01']: R.M Wallace, G.D Wilk – “Identifying the most promising high-k gate dielectrics” – Semiconductor International – 227 (2001).
- [WEB_05]: O. Weber, thèse : “Etude, fabrication et propriétés de transport de transistors CMOS associant un diélectrique haute permittivité et un canal de conduction haute mobilité” - Institut national des sciences appliquées de Lyon (2005).
- [WEB_04]: O. Weber, M. Cassé, L. Thevenod, F. Ducroquet, T Ernst, B. Guillaumot and S. Deleonibus - “Experimental determination of mobility scattering mechanism in metal gate MOSFETs”- ESSDERC Technology Digest – p.379 (2005).
- [WID_05]: Julie Widiez – Thèse : “ Etude, fabrication et caractérisation de transistors CMOS double grille planaire déca-nanométrique ” - Institut National Polytechnique de Grenoble (2005).
- [WIL_01]: G.D Wilk, R.M Wallace, J.M Anthony - “High-k gate dielectrics: current status and materials properties considerations” –Journal of applied Physics – Vol. 89, N° 10 (2001).

~~~~~ Y ~~~~~

- [YAN\_99]: H. Yang, G. Lucovsky – “integration of ultra-thin (1.6 ~ 2 nm) RPECVD oxynitride gate dielectrics into dual poly-si gate submicron CMOSFETs” – Technical Digest of International Electron Devices Meeting – 245-8 (1999).
- [YU\_03]: J.J Yu and I.W Boyd – “X-ray diffraction and electrical characterization of photo-CVD zirconium oxide layers” – Applied Surface Science – 208-209, 374 (2003).

~~~~~ Z ~~~~~

- [ZHA_03]: N. Zhang, Z. Song, S. Xing, Q. Shen and C. Lin – “Interfacial stability between zirconium oxide thin films and silicon“ – Microelectronic Engineering – 66, 427 (2003).

CHAPITRE I

L'oxyde d'hafnium et sa technique d'élaboration

SOMMAIRE

I. Etat de l'art du HfO₂

- I.A. Propriétés du HfO₂
- I.B. Les différentes phases du HfO₂
- I.C. Interstitiel et lacunes d'oxygène dans HfO₂
 - I.C.1. Mécanismes de diffusion de l'oxygène interstitiel dans HfO₂
 - I.C.2 Lacunes d'oxygène dans HfO₂
- I.D. Quelques performances électriques de l'empilement HfO₂/SiO₂

II. Les différentes techniques d'élaboration CVD

- II.A. Principe de la CVD: généralités
- II.B. La PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)
- II.C. L'ALD (Atomic Layer Deposition)
- II.D. La MOCVD (Dépôt Chimique d'OrganoMétallique en phase Vapeur)

III. La MOCVD à injection liquide pulsée

- III.A. Généralités
- III.B. Description de l'équipement MOCVD à injection liquide pulsée
- III.C. Rôle du précurseur
- III.D. Conclusion sur la MOCVD à injection liquide pulsée

V. Conclusion du Chapitre I

Références du Chapitre I

Dans ce chapitre les principales caractéristiques physiques et électriques du diélectrique HfO_2 sont décrites. Les différentes techniques CVD qui peuvent être utilisées pour son élaboration sont aussi énoncées. En particulier, nous expliquons plus en détail la méthode de dépôt MOCVD en phase liquide pulsée que nous avons employée pour la croissance de nos films.

I. Etat de l'art du HfO_2

I.A. Propriétés du HfO_2

Le HfO_2 est un matériau largement étudié depuis ces dernières années dans le milieu de la microélectronique, en vue de son intégration dans les générations technologiques futures. Ainsi, un grand nombre de publications ont été et sont encore éditées. L'intérêt du HfO_2 provient de sa compatibilité avec la technologie du silicium, comme sa stabilité thermique, mais aussi de sa haute permittivité, variant entre 17 et 25 d'après la littérature [WIL_01].

La densité théorique du HfO_2 est de $9,68 \text{ g/cm}^3$ mais lors de son application en couche mince une densité plus faible peut être obtenue. Par exemple, les études de Ferrari indiquent une densité de $9,17 \text{ g/cm}^3$ [FER_04], et nous verrons dans notre étude que la valeur de la densité dépend des conditions de croissance.

Le HfO_2 présente une énergie de bande interdite théorique E_g de 5,62 eV. Cependant, dans la littérature, différentes valeurs de E_g sont évaluées et semblent différer selon la structure dans laquelle se trouve le matériau. Ainsi des valeurs variant de 4,19 eV pour les films amorphes, à 5,65 eV pour les films cristallins ont été estimées [CHO_02] [LEG_94] [WAN_92]. Pour les films cristallisés, la taille des grains, influencent aussi la valeur de E_g obtenue [AAR_04].

I.B. Les différentes phases du HfO_2

Le HfO_2 existe sous différentes phases qui dépendent des conditions dans lesquelles il est déposé. Il a été démontré que les paramètres de températures et de pressions affectent le polymorphisme du HfO_2 . Les résultats énoncés ci-dessous concernent les transformations de phase en fonction de la température à la pression atmosphérique. Les transformations de phase sont schématisées sur la figure I 1.

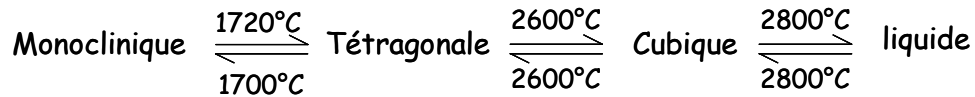


Figure I 1: Evolution des phases cristallines du HfO_2 avec la température à la pression atmosphérique [WAN_92].

La transformation de la phase tétraogonale à la phase monoclinique est de nature martensitique. La transformation martensitique correspond à un changement de phase à l'état solide, sans diffusion c'est-à-dire sans déplacement d'atomes. Il n'y a pas de modification de la composition chimique du matériau. Il s'agit d'une transformation du réseau cristallin, qui engendre un changement macroscopique caractérisé par une faible variation de volume et un cisaillement important selon un plan et une direction bien définis. Par sa définition, c'est une transformation qui s'accompagne d'un phénomène d'hystérésis. Le changement de phase d'une structure à l'autre va impliquer un dégagement de chaleur (transition exothermique) ou d'une absorption de chaleur (transition endothermique). Pour le HfO_2 , la transformation martensitique implique plusieurs phénomènes :

- ✎ La phase tétraogonale, obtenue à haute température, ne disparaît pas lors du processus de refroidissement.
- ✎ Un changement abrupt des paramètres de maille est observé. Le HfO_2 a une structure anisotrope. Durant l'expansion thermique, les paramètres de maille a et c varient fortement alors que le paramètre b est faiblement modifié.
- ✎ Le changement de phase n'existe pas pour une température mais à travers une gamme de température [WAN_92].
- ✎ La transformation présente une large hystérésis en température. Les transformations lors du refroidissement commencent et finissent à des températures différentes (figure I 2).
- ✎ Elle est associée à une augmentation du volume de la maille ainsi qu'à une contrainte du volume en cisaillement.
- ✎ Elle se produit sans phénomène de diffusion et il existe une relation d'orientation entre la phase initiale et la phase finale.
- ✎ Elle dépend aussi d'une taille de grain critique. En dessous de cette taille, la phase tétraogonale est maintenue pour une température inférieure à la température de transformation.

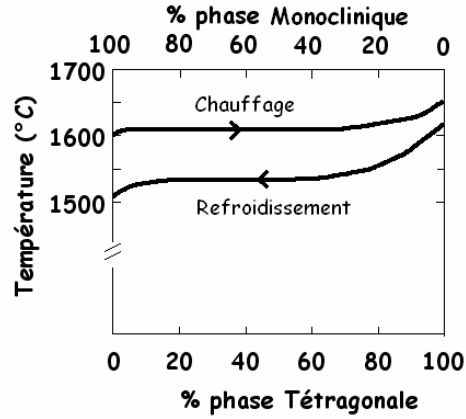


Figure I 2: Transformation de la phase monoclinique à tétragonale pour HfO_2 , évaluée par diffraction des rayons X à haute température [WAN_92].

La phase orthorhombique, moins bien référencée dans la littérature, est obtenue à haute pression. Cette pression serait supérieure à 20 GPa à température ambiante (figure I 3).

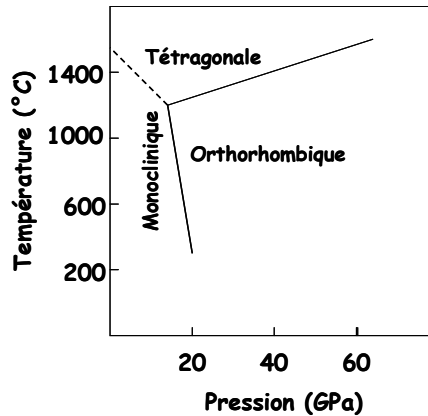


Figure I 3: Diagramme de phase (P,T) du HfO_2 [WAN_92]

L'ajout d'un oxyde sous forme d'alliage dans HfO_2 est une méthode commune pour stabiliser une phase (monoclinique, tétragonale ou cubique) du HfO_2 . Autrement dit, si la phase initiale est la phase tétragonale, il est possible de la stabiliser par du dopage [WAN_92].

I.C. Interstitiel et lacunes d'oxygène dans HfO_2 .

La croissance du HfO_2 en couches minces peut engendrer des matériaux sous-stoechiométriques en oxygène [WIL_02] (cela dépend aussi du précurseur utilisé lors de la croissance), contenant des

oxygènes interstitiels ainsi que des lacunes. Ces défauts semblent être générées par la croissance, par le procédé de dépôts ou même lors du dopage [FOS_02].

I.C.1. Mécanismes de diffusion de l'oxygène interstitiel dans HfO_2

La présence d'oxygène interstitiel dans la matrice HfO_2 peut agir comme piège à électrons, changeant l'état de charge du matériau, ses propriétés et son interaction avec des défauts. Dans les composants électriques, les performances électriques peuvent être affectées par ces effets [FOS_02]. Les études menées par Foster indiquent que l'incorporation de l'oxygène se fait principalement par de l'oxygène atomique car celui-ci nécessite moins d'énergie (1,6 eV) que l'oxygène incorporé depuis une source moléculaire (4,2 eV). De plus, le schéma de densité de charge autour de l'oxygène interstitiel indique qu'une paire de défauts chargés négativement se forme préférentiellement (figure I 4).

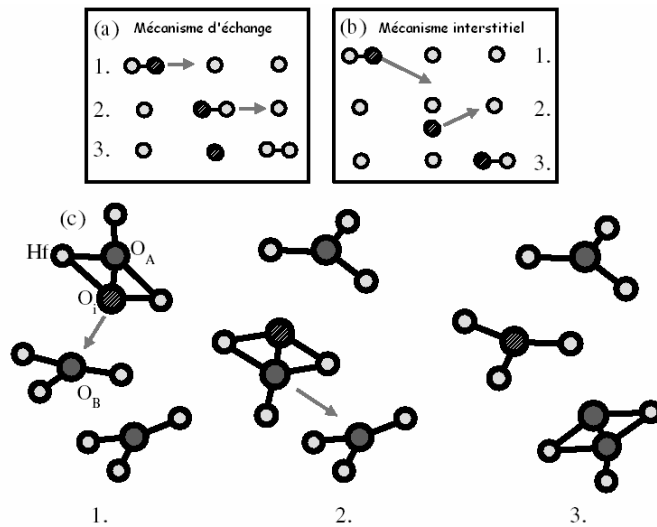


Figure I 4: Diagrammes représentatifs des différents mécanismes de diffusion. (a) Mécanisme d'échange pour un réseau cubique simple. (b) Mécanisme interstitiel. (c) mécanisme d'échange, approprié aux mécanismes existant dans la structure HfO_2 . 1. Diffusion initiale de l'interstitiel au plus proche site d'oxygène. 2. Nouvelle paire de défaut formée. C'est le réseau d'oxygène qui continue la diffusion. 3. L'interstitiel devient un site du réseau et l'atome O_B diffuse vers un nouveau site d'oxygène du réseau. [FOS_02]

Le processus de diffusion de l'oxygène interstitiel dans la matrice HfO_2 dépend de deux mécanismes :

- ∞ Un mécanisme d'échange qui implique le remplacement d'un atome d'oxygène du réseau par l'oxygène interstitiel. La diffusion du défaut s'effectue de site en site d'oxygène du réseau.

La transition d'un site à l'autre se produit quand le défaut est plus ou moins équidistant entre l'état initial (O_A) et l'état final (O_B).

- ☞ Un mécanisme interstitiel où le défaut diffuse à travers les espaces libres entre les sites du réseau. Ce mécanisme engendre une plus grande relaxation du réseau ce qui rend plus difficile la liaisons entre le défaut et les sites du réseau.

I.C.2. Lacunes d'oxygène dans HfO_2

Les lacunes neutres sont observées, pour la phase monoclinique, lorsque la relaxation du réseau favorise un faible déplacement des ions hafnium. Ces déplacements correspondent à 0,5 - 1% de la longueur de la liaison O-Hf. Ce type de lacunes ne s'accompagne pas de l'apparition d'un niveau additionnel dans la bande interdite [*FOS_02*].

Les lacunes chargées V_O^+ et V_O^{++} , sont les plus stables. Elles apparaissent lorsque des électrons sont disponibles dans la bande de conduction. Elle implique un état doublement occupé dans la bande interdite, au bas de la bande de conduction du cristal.

Une plus grande quantité de lacunes a été observée pour des films élaborés à basse température. Ces lacunes d'oxygènes piègent les électrons depuis la bande de valence et abaisse la barrière énergétique entre le silicium et l'oxyde. Ainsi, plus le nombre de lacunes est élevé, plus le courant de fuite augmente à travers le diélectrique [*TAK_04*].

Le piégeage de charges induites par ces lacunes, peut dégrader les caractéristiques des MOS : l'instabilité de la tension de seuil et la réduction de la mobilité des porteurs dans le canal [*SHI_04*][*AFA_04*]. En particulier ce phénomène est particulièrement critique au niveau de l'interface HfO_2/Si . C'est pourquoi dans notre étude, le HfO_2 est déposé sur un film de SiO_2 préparé et contrôlé, d'une épaisseur variant entre 0,4 et 1 nm. De plus, tout en prévenant les problèmes cités ci-dessus, nous verrons que cet empilement d'oxyde de grille favorise la création d'une interface HfO_2/SiO_2 abrupte, sans création d'une interface parasite (silicate ou un siliciure d'hafnium).

I.D. Quelques performances électriques de l'empilement HfO_2/SiO_2

Les résultats électriques reportés ici, concernent principalement la densité de courant de fuite ainsi que l'EOT. Il existe un grand nombre de publications sur les performances des capacités ou des transistors et, dans l'ensemble, ces résultats sont comparables. Par exemple, Park et al. élaborent le HfO_2 directement sur le substrat de silicium préalablement nettoyé. Un recuit est ensuite effectué après le dépôt. Le résultat

indique une recroissance d'un film de silicate, Hf-O-Si, à l'interface, avec une constante diélectrique de 5,6 [PAR_02]. La présence de cette interface non contrôlée diminue la constante diélectrique totale de l'empilement de l'oxyde, puisque deux capacités en série sont alors en contact.

Lorsque l'oxyde à l'interface est contrôlé, les résultats électriques sont améliorés. En effet, Chi et al. reportent [CHI_04] une EOT de 1,9 nm pour 3,5 nm de HfO₂ élaboré par oxidation UV-ozone. Avec cette technique, l'interface est évaluée à 0,9 nm de SiO₂, le film de HfO₂ est stoechiométrique et la constante k obtenue est évaluée à 17,3. Plus tard, Damlencourt et al. reportent une EOT de 1,1 nm pour 3,7 nm de HfO₂ déposé par la technique de dépôt en couche atomique (méthode ALD décrite au paragraphe suivant), avec une interface SiO₂ de 0,8 nm. Pour cette technique, une constante k de 22 est estimée [DAM_05].

Les résultats évoqués dans la littérature montrent des performances similaires. De manière générale, il s'avère que de nombreux mécanismes ne sont pas encore maîtrisés. La corrélation entre les propriétés physiques et les caractéristiques électriques est la clef pour la compréhension du matériau. Dans les gammes d'épaisseurs ciblées, nous sommes confrontés à de nombreux phénomènes, et les techniques de caractérisation soit se trouvent en limite de résolution soit elles sont lourdes à mettre en œuvre. Par ailleurs, les effets quantiques, la présence des défauts (contamination, lacunes), les différents effets d'interfaces, les traitements chimiques (nettoyage, gravure) et thermiques (les recuits) peuvent engendrer des phénomènes physiques qui peuvent affecter les propriétés du matériau.

En conséquence, dans cette étude, bien que l'enjeu concerne le matériau et ses propriétés, sa mise en œuvre a aussi été un point décisif. En effet, la maîtrise des conditions de croissance du HfO₂ pour des films entre 2 et 20 nm nécessite d'avoir un outil de dépôt adapté. Nous allons donc décrire dans le paragraphe suivant les différentes techniques CVD, et plus particulièrement la méthode de croissance, par MOCVD en phase liquide pulsée que nous avons employé.

II. Les différentes techniques d'élaboration CVD

La croissance de matériaux en couche mince peut s'effectuer à l'aide de différentes méthodes de dépôts, comme la pulvérisation, l'évaporation, les méthodes laser, par faisceau d'ions.... Il existe aussi de multiples techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Certaines d'entre-elles sont décrites ci-dessous.

II.A. Principe de la CVD: généralités

Les procédés de dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD) sont largement employés dans le domaine de la microélectronique. Ces méthodes n'altèrent pas la surface de dépôt comme peuvent le faire les techniques de pulvérisation, qui rajoutent une composante de rugosité aux interfaces. De plus, les dépôts CVD facilitent la gestion des vitesses de croissance et peuvent être très sélectifs (suivant les paramètres de dépôt).

Dans les techniques CVD, une couche de matériau solide est déposée à partir de réactifs gazeux sur la surface du substrat. Les différentes étapes de croissance peuvent se décomposer de la manière suivante :

- ↻ Le transport de masse, par un gaz porteur neutre, des réactants vers la surface du substrat,
- ↻ Des réactions chimiques de surface se produisent, ainsi que la décomposition du précurseur gazeux
- ↻ Les réactants diffusent sur la surface du substrat et sont adsorbés
- ↻ Les sous-produits de ces réactions chimiques sont désorbés.
- ↻ L'élimination des sous-produits de la réaction, loin du substrat.

L'ensemble est synthétisé sur la figure I 5.

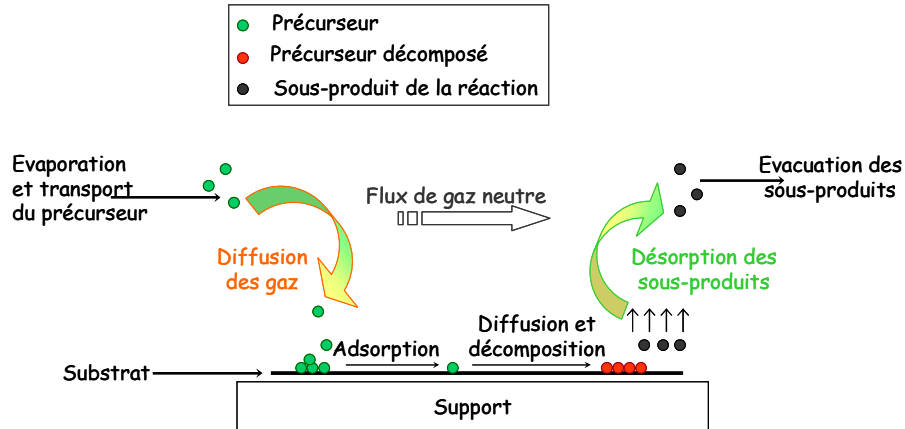


Figure I 5: Principe des mécanismes CVD.

De plus la faisabilité et l'efficacité des réactions chimiques en CVD dépendent des lois thermodynamiques et cinétiques.

En CVD, les processus de croissance sont souvent représentés par la loi d'Arrhénius [I 1] :

$$c = A.e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad [I\ 1]$$

avec A une constante nommée le facteur d'Arrhénius,

E_a l'énergie d'activation en J/mol,

R la constante de Boltzmann, $R=1.38E-23 \text{ J.K}^{-1}$,

T la température du substrat.

L'énergie d'activation est l'énergie cinétique minimale qui doit être présente au moment du choc entre les molécules du gaz [ARN_91]. Elle va traduire la capacité des molécules du gaz à rentrer en collision. En effet, au moment du choc, les molécules doivent posséder une énergie cinétique suffisante pour surmonter la force de répulsion qui se manifeste entre elles aux très courtes distances et pouvoir alors entrer en interaction électronique.

II.B. La PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)

La PECVD utilise un plasma de type « froid » hors équilibre thermodynamique local afin d'activer les réactions de dépôt CVD (figure I 6). Un plasma dit « froid » est un plasma dont les espèces sont faiblement ionisées. Le fait d'être hors équilibre thermodynamique implique que les espèces présentes dans le plasma ne possèdent pas toutes la même énergie. Il est ainsi possible d'effectuer les dépôts à basse température (jusqu'à 350°C) et à basse pression (quelques centaines de pascal) [DUR_04].

Les paramètres les plus importants du dépôt PECVD sont :

- ☞ La pression qui va influencer les réactions en phase gazeuse. En effet, le libre parcours moyen des espèces, leurs collisions et leurs échauffements dépendent de la pression.
- ☞ La puissance. Si elle augmente, alors la densité électronique du plasma s'amplifie ainsi que les phénomènes de dissociation et d'ionisation. La quantité d'espèces réactives dans le plasma peut donc être augmentée.
- ☞ La température du substrat. Dans tout mécanisme CVD, les réactions de surface dépendent principalement de la température. Augmenter le traitement thermique permet d'apporter l'énergie nécessaire pour casser les liaisons, et diminuer la quantité de contaminants incorporées dans les couches, tels que le carbone et l'hydrogène.

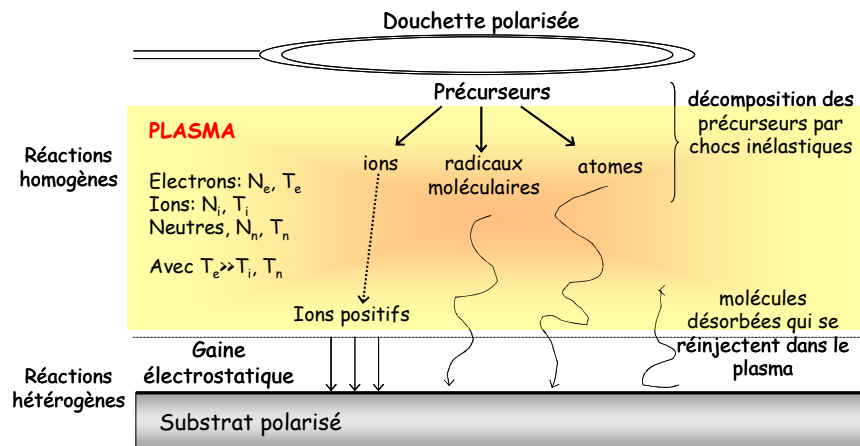


Figure I 6: Schéma de principe du dépôt PECVD [DUR_04].

La présence du plasma favorise, grâce aux chocs inélastiques, la génération des espèces réactives (radicaux moléculaires, ions et atomes) et la dissociation du précurseur. Les espèces chargées vont être accélérées au niveau de la gaine électrostatique [TUR_87] et vont interagir avec la surface. Les molécules désorbées par les réactions de surface et par le bombardement ionique, sont réinjectées dans le plasma. En conséquence, un équilibre s'établit entre les réactions qui se produisent dans le plasma et à la surface du substrat.

II.C. L'ALD (Atomic Layer Deposition – dépôt en couche atomique)

L'ALD correspond à la croissance du matériau monocouche par monocouche. Dans les procédés de dépôt CVD standard, les réactifs sont introduits simultanément et réagissent en phase vapeur, et avec la surface du substrat. Pour la technique ALD, les réactifs sont introduits de manière alternative. Il s'agit donc d'enchaîner des réactions d'adsorption et des réactions entre les deux précurseurs, ce qui génère une croissance auto-limitée. En prenant l'exemple de la croissance ALD du matériau HfO_2 , le mécanisme de formation du film se déroule en plusieurs cycles de deux étapes (figure I 7) :

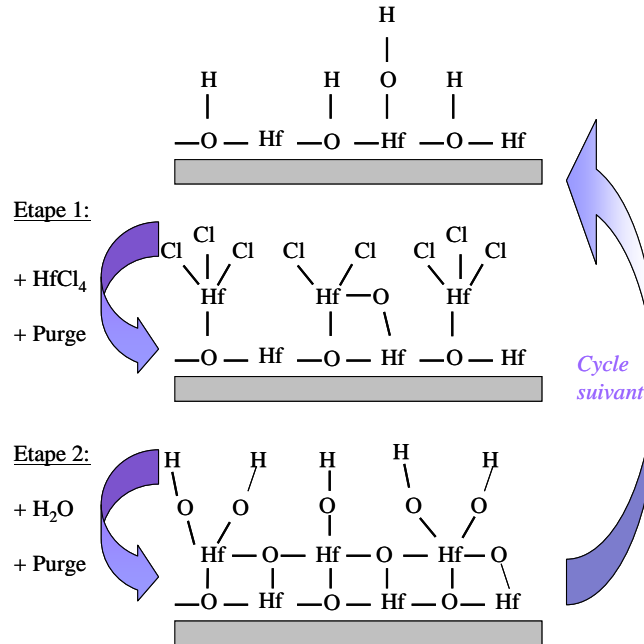


Figure I 7 : Schéma de principe de la technique de croissance du HfO_2 par ALD utilisant un précurseur HfCl_4 .

- Dans un premier temps (étape 1), les molécules sous forme gazeuse sont adsorbées sur la surface, réagissent avec les groupements hydroxyles et se lient avec la surface du substrat. Dans le même temps, une partie des ligands est dégazée (sous forme HCl pour le précurseur HfCl_4) grâce à leurs interactions avec les groupements $-\text{OH}$.
- La deuxième étape consiste à faire interagir l'eau avec les espèces de la surface. Cela permet d'oxyder l'hafnium et de créer la monocouche de HfO_2 . En parallèle, les sous-produits (exemple : Chlore) sont évacués par la formation de molécules hydrogénées (ex : HCl).

Le contrôle des réactions s'effectue par la surface et non par la quantité de réactif introduit [BLI_03].

La croissance dépend de différents paramètres :

- La surface du substrat doit présenter des sites d'adsorption réactifs (liaisons pendantes hydroxyles).
- Les précurseurs utilisés doivent être des composés volatils (sites $-\text{OH}$).
- La durée de la purge par le gaz inerte entre chaque étape doit être suffisante pour éliminer les molécules de précurseur en excès ainsi que les sous-produits de réaction.
- La température de réaction doit favoriser la chimisorption entre le précurseur et les sites réactifs de la surface, sans que les précurseurs ne se décomposent ou ne se condensent.

La technique ALD permet la croissance de films très minces, inférieurs à 10 nm. Cependant la croissance monocouche par monocouche et l'alternance des différents cycles donne lieu à une faible

vitesse de croissance. La température de dépôt, aux alentours des 300°C, ainsi que le type de précurseur génèrent une contamination des films (par exemple par le Chlore). De plus, l'utilisation de l'eau dans les cycles ALD engendre l'incorporation de molécules d'eau, piégées dans la couche. Elles peuvent se retrouver ultérieurement lors des étapes de recuits, et générer occasionnellement une recroissance de l'interface.

II.D. La MOCVD (Dépôt Chimique d'OrganoMétallique en phase Vapeur)

L'introduction de composés organométalliques a permis d'améliorer le procédé CVD. Les molécules organométalliques se caractérisent par la présence d'un atome métallique avec des groupements organiques.

Dans le cas de précurseurs contenant une quantité substantielle de carbone, celui-ci n'est que faiblement incorporé dans le film. L'incorporation est limitée par l'utilisation de gaz réactifs comme l'hydrogène ou l'oxygène, ainsi que par la température. La décomposition de l'organométallique en produits volatils ou fragments, réagit avec le réactif sous forme gazeuse. Les sous-produits volatils, ou les ligands qui n'ont pas réagi sur la surface du substrat, sont évacués par le système d'extraction.

Le procédé MOCVD se déroule en plusieurs étapes :

- ↻ l'évaporation et le transport des précurseurs,
- ↻ les réactions chimiques en phase gazeuse,
- ↻ la diffusion des réactants sur la surface, leur adsorption et leur désorption.

Une des manières d'appréhender le dépôt est la mesure de la vitesse de croissance. Pour cela la loi d'Arrhenius, donnant la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température, est employée. Sa représentation est donnée sur la figure I 8.

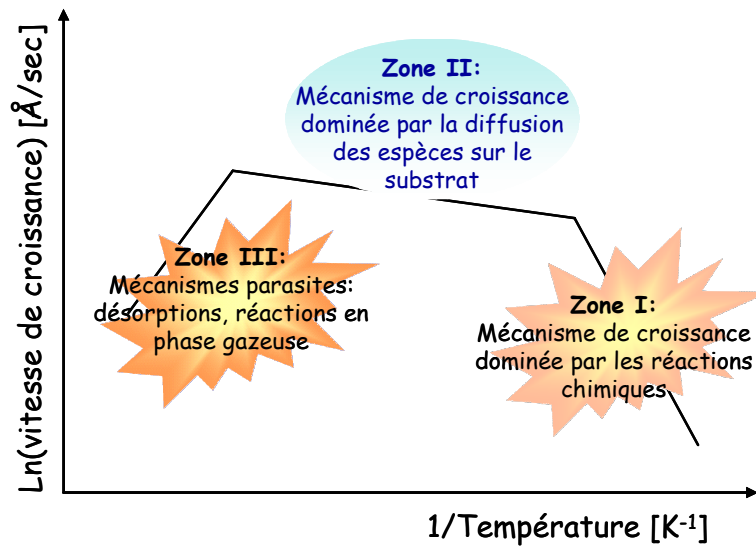


Figure I 8 : Schéma de principe de la loi d'Arrhenius mettant en évidence les différents mécanismes mis en jeu durant la croissance d'un matériau par la méthode MOCVD.

A faible température (zone I), le dépôt est limité par les réactions chimiques, c'est-à-dire par la décomposition du précurseur sur le substrat. Ce régime, en exponentiel de $(-A/T)$, est contrôlé par la cinétique. La vitesse de croissance dépend exponentiellement de la température et est proportionnelle à la pression partielle du précurseur. Cette dépendance en température nécessite un contrôle très précis de la température du substrat, sur toute sa surface, afin d'assurer une bonne uniformité en épaisseur.

Dans la zone II, pour une température donnée, la vitesse de dépôt n'est plus limitée par les réactions chimiques mais par la diffusion et la quantité des espèces qui arrivent sur le substrat. Dans ce cas, un équilibre thermodynamique est atteint. Le dépôt peut être décrit par la diffusion des espèces sous forme gazeuse sur le substrat.

A très haute température, une diminution de la vitesse de dépôt est souvent observée (zone III). Une telle décroissance peut être attribuée à l'apparition de réactions parasites dans la phase gazeuse du réacteur, ou avec les parois de la chambre de dépôt. Les parois peuvent engendrer des agrégats de molécules ou même des sous-produits de réactions, dans la phase gazeuse, sans contribuer au dépôt. Ce phénomène réduit donc l'efficacité de la croissance.

III. La MOCVD à injection liquide pulsée

III.A. Généralités

La MOCVD à injection mise au point au LMGP (Laboratoire de Matériaux et Génie des Procédés), a pour objectif de vaporiser des précurseurs sous forme liquide, dans le but de déposer des oxydes complexes. Cette technique particulière a été brevetée [SEN_99] et commercialisée par les sociétés JIPELEC (système InJectTM) [Jipelec] et AIXTRON (système de vaporisation TrijetTM) [Aixtron].

Les précurseurs utilisés par la MOCVD à injection sont liquides, dilués dans un solvant qui favorise le contrôle du dépôt. La dilution du précurseur dans le solvant diminue la quantité de précurseur injecté et favorise le stockage de celui-ci sous forme liquide.

Dans la pratique, le précurseur est transporté jusqu'à l'injecteur. L'injecteur émet une quantité faible et précise de précurseur dans sa phase liquide. Cette précision est liée au temps d'ouverture de la micro-vanne (fixé à 0,8 ms pour nos dépôts) et par la fréquence d'impulsion (en Hertz) du liquide dans l'évaporateur. La micro-goutte est injectée dans le système d'évaporation où elle subit une évaporation flash et totale. Pour que cela soit possible, l'évaporateur est chauffé à 200°C.

Les paramètres majeurs dans la technique MOCVD liquide à injection pulsée sont les suivants:

- ✎ Le précurseur. Il est stocké à température ambiante ce qui évite sa dégradation au cours du temps, et augmente sa durée d'utilisation.
- ✎ L'injecteur, et en particulier, son temps d'ouverture ou la fréquence d'injection.

La croissance des films est influencée par :

- ✎ La qualité du précurseur, la molécule utilisée, sa concentration et sa stabilité dans le temps.
- ✎ L'injection et l'évaporation.
- ✎ La répartition des gaz par la douche sur le substrat qui assure l'homogénéité.
- ✎ Le flux des gaz vecteurs et réactifs (Ar, O₂, N₂O).
- ✎ La pression totale et les pressions partielles des gaz utilisés.
- ✎ La température du substrat.
- ✎ La géométrie du réacteur, la distance entre l'évaporateur, le substrat, et la douche.

III.B. Description de l'équipement MOCVD à injection liquide pulsée

L'équipement commercialisé par AIXTRON comprend deux modules, presque identiques, qui peuvent être schématisés par la figure I 9.

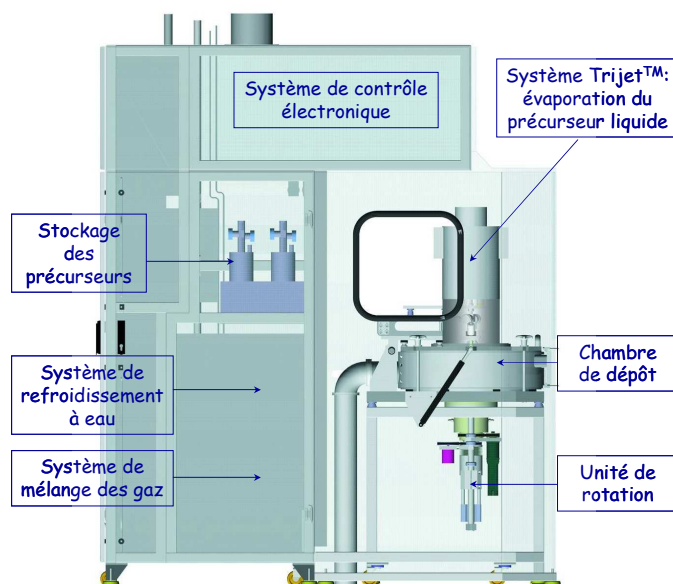


Figure I 9: Schéma d'un module de dépôt MOCVD à injection liquide pulsée.

Le bâti MOCVD utilisé, pour les dépôts du diélectrique HfO_2 , est composé de deux chambres de dépôt, une dédiée aux applications utilisant des substrats de silicium de 200 mm de diamètre, et l'autre aux applications 300 mm. Chacun des modules peut contenir quatre solutions de précurseurs, qui peuvent être déposés simultanément dans le réacteur. Cela permet de tester différents précurseurs d'un même oxyde métallique ou bien d'élaborer des composés hétérométalliques, des alliages ou même du « dopage » soit l'incorporation en très faible quantité d'un élément dans la couche, qui pourrait stabiliser une phase de l'oxyde métallique.

Le schéma de la chambre de dépôt permet d'illustrer les étapes menant au dépôt (figure I 10). La présence d'une douche entre l'évaporateur et le substrat, permet une meilleure répartition du précurseur sous forme gazeuse, à la surface du substrat. En parallèle, le gaz réactif (O_2) est injecté au niveau de la douche afin d'initier la décomposition du précurseur et les réactions chimiques dans la chambre de dépôts. La douche est maintenue à une température de 170°C pour éviter la dissociation du précurseur dans la douche. Le précurseur gazeux est ensuite décomposé sur le substrat. Celui-ci est chauffé par le suscepteur

(systèmes de 9 lampes à quartz de puissance 1,5 kW chacune) entre 350°C et 600°C. Finalement, les sous-produits des réactions sont évacués par le système de pompage (pompe primaire).

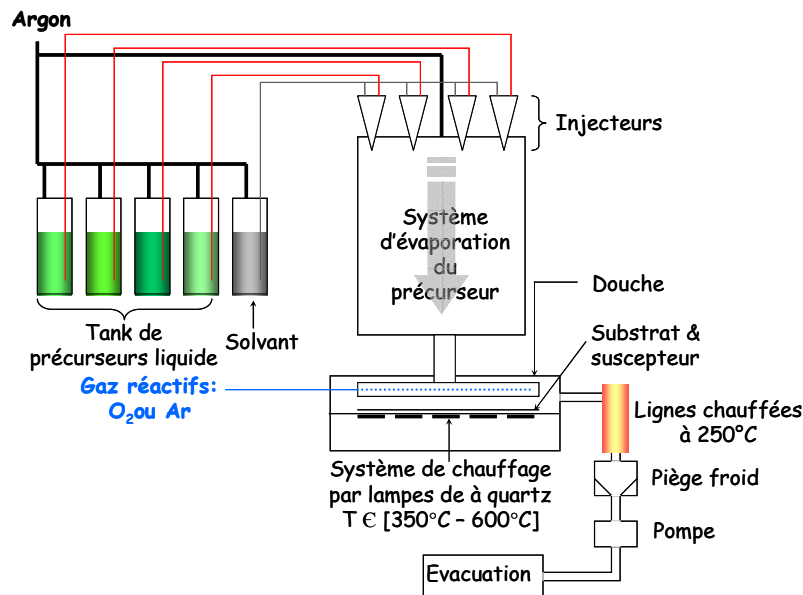


Figure I 10: Schéma de fonctionnement de l'équipement.

Afin d'optimiser les conditions de dépôt, un certain nombre de paramètres supplémentaires peuvent être utilisés:

- ☞ La rotation du suscepteur jusqu'à 20 rpm (tours par minute) assure l'uniformité du dépôt en épaisseur.
- ☞ Les flux d'argon et d'oxygène peuvent varier de 0 à 2000 sccm (standard cubic centimeter per minute). Ils influencent la décomposition du précurseur et modifient les vitesses de réactions.
- ☞ Un flux d'argon porteur du précurseur (fixé à 200 sccm), modifie le temps de résidence du précurseur à la surface du substrat.
- ☞ Le temps d'injection et le nombre d'impulsions vont réguler à la fois les propriétés du matériau et l'épaisseur déposée.
- ☞ La température de la douche doit être contrôlée et maintenue constante, pour éviter des réactions pouvant mener au dépôt du HfO_2 et obstruer les trous de la douche.

III.C. Rôle du précurseur

Les techniques MOCVD assurent un dépôt sur une large surface, un bon contrôle de la composition et de l'uniformité des dépôts. Les propriétés du matériau sont aussi largement dépendantes du précurseur employé. En effet, le type de précurseur est le critère assurant une bonne décomposition de la molécule dans le but de limiter l'introduction des ligands carbonés dans les films et assurant la pureté du matériau.

Le précurseur doit avoir une bonne volatilité afin que le transport sous forme vapeur soit efficace. Par exemple, les complexes acetylacetonate (β -diketonates) ont une faible volatilité qui impose des températures d'évaporation élevées (supérieures à 200°C). Par conséquent, les couches d'oxyde résultantes sont généralement très contaminées en carbone [PUL_93].

En MOCVD, les alkoxydes métalliques sont les plus couramment utilisés. Ils facilitent des croissances à plus basse température dans d'excellentes conditions, ainsi qu'une faible incorporation de carbone [GAL_00] dans les films. Cependant, l'application des alkoxydes a été limitée. En effet, la majorité des précurseurs comme $[\text{Zr}(\text{OR})_4]$ et $[\text{Hf}(\text{OR})_4]$ sont composés d'une faible quantité de ligands, et ont une volatilité limitée à cause des atomes Hf(IV) et Zr(IV) qui ont tendance à étendre leurs sphères de coordinations à 6, 7 ou même à 8 [BRA_78]. La présence de l'atome métallique central et des quatre liaisons de coordinations non saturées, rend ce type de précurseur extrêmement sensible à l'air et à l'humidité. Un précurseur de la forme $[\text{M}(\text{O}^i\text{Bu})_2(\text{mmp})_2]$ ayant six liaisons de coordinations avec l'atome central sera plus stable et moins sensible à l'humidité que le $[\text{M}(\text{OtBu})_4]$ qui en a quatre. Le précurseur $[\text{M}(\text{O}^i\text{Bu})_2(\text{mmp})_2]$ est mieux adapté à un stockage à long terme et il est facile à utiliser en MOCVD. En particulier il est bien adapté pour la MOCVD à injection liquide entre 350°C et 600°C [WIL_02]. C'est ce dernier précurseur qui est utilisé dans notre étude.

III.D. Conclusion sur la MOCVD à injection liquide pulsée

La croissance du HfO_2 par la technique MOCVD à injection pulsée, dépend des caractéristiques de l'équipement, ainsi que la qualité du précurseur. Le précurseur [bis(tertiary butoxy) bis-methoxymethylpropanolate) Hafnium], nommé « mmp » est utilisé. Lorsqu'il se trouve sous forme gazeuse, dans la chambre de dépôt, il va réagir avec un réactif gazeux oxydant. L'effet de la température et du gaz réactif va permettre la dissociation du précurseur puis l'adsorption du HfO_2 et/ou du Hf avec ou sans résidus carbonés dans le film.

La MOCVD à injection liquide pulsée permet donc de manipuler un très grand nombre de paramètres, et peut employer une très large gamme de précurseur, ce qui permet d'ajuster au mieux les propriétés des matériaux élaborés. En conséquence, cette technique a nécessité l'optimisation des procédés de croissance, dans le but d'obtenir les qualités requises (stabilité, reproductibilité, uniformité) pour la couche déposée.

IV- Conclusion du Chapitre I

Les spécifications de l'ITRS, concernant l'oxyde de grille, imposent un film de SiO_2 d'une épaisseur inférieure à 1 nm afin d'accéder aux dispositifs d'une taille inférieure ou égale à 45 nm. Cependant, la réduction de la taille de l'oxyde engendre des forts courants de fuite par effet tunnel des électrons à travers le film de SiO_2 . Pour conserver les propriétés capacitives de l'oxyde de grille, tout en réduisant les dimensions du transistor, des matériaux à forte permittivité, les diélectriques « high-k », sont envisagés. Parmi les candidats potentiels, l'oxyde d'hafnium est un des matériaux qui présente des propriétés compatibles avec la technologie du silicium, tout en présentant des caractéristiques électriques capables de remplir les conditions requises en remplacement de l'oxyde de grille SiO_2 . En particulier, le polymorphisme du HfO_2 implique des propriétés variées du matériau selon la phase dans laquelle il se trouve. Un des enjeux est donc de stabiliser la phase dans laquelle la meilleure réponse diélectrique est obtenue, tout en conservant une EOT (épaisseur d'oxyde équivalente) faible et une densité de courant de fuite inférieure à celle du SiO_2 .

Pour atteindre ces objectifs, il est cependant nécessaire de conserver un oxyde SiO_2 piédestal entre le silicium du substrat et le HfO_2 déposé. L'épaisseur et la qualité de l'oxyde doivent être contrôlés afin d'éviter que son épaisseur augmente durant les différentes étapes de dépôt ou post-dépôt, ou encore qu'une interdiffusion des espèces ne donne lieu à une couche d'interface parasite comme un silicate ou un siliciure. L'oxyde de grille envisagé dans les nouvelles générations technologiques sera donc constitué d'un empilement « high-k » / SiO_2 .

Dans cette étude, l'élaboration du HfO_2 est effectuée par la technique MOCVD en phase liquide pulsée qui présente l'avantage d'une large gamme de température de croissance, ainsi que de nombreux précurseurs. De plus, le système d'injection permet de moduler la quantité de précurseur émise, ce qui, nous le verrons dans les chapitres suivants, favorise l'obtention de matériaux de propriétés physiques différentes. Nous verrons aussi que les différentes structures influencent la réponse diélectrique du HfO_2 , et que différents résultats sont obtenus en fonction des paramètres de dépôts.

Références du Chapitre I:

- ~~~~~ A ~~~~~
- [AAR_04]: J. Aarik, H. Mändar, M. Kirm, L. Pung – “Optical characterization of HfO₂ thin films grown by atomic layer deposition”– Thin Solid Films – 466, 41-47 (2004).
- [AFA_04]: V.V Afanas'ev, A. Stesmans – « Injection induced charging of HfO₂ insulators on Si » - Materials Science and Engineering B – 109 (2004).
- [Aixtron]: www.aixtron.com
- [ARN_91]: Paul Arnaud – Cours de chimie physique – Edition Dunod, 2ème édition, 2ème tirage (1991).
- ~~~~~ B ~~~~~
- [BLI_03]: Delphine Blin – Thèse : “Croissance et propriétés de films minces de HfO₂ déposés par Atomic Layer Deposition pour des applications microélectroniques” - Université Montpellier II – Sciences et Techniques du Languedoc - (2003).
- [BRA_78]: D.C Bradley, R.C Mehrotra, D.P Gaur – illustrated book “Metal Alkoxides” – Academic press, New York, edited in 1978.
- [BOY_01]: I.W Boyd, J.Y Zhang – “Photo-induced growth of dielectrics with excimer lamps” – Solid-State electronics, 45 (2005).
- ~~~~~ C ~~~~~
- [CHI_04]: D. Chi, P.C McIntyre – “Film and interface layer properties of ultraviolet-ozone oxidized hafnia and zirconia gate dielectrics on silicon substrates” – Applied Physics Letters – 85, 20 (2004).
- [CHO_02]: Y.J Cho, N.V NGuyen, C.A Richter, J.R Ehrstein, B.H Lee, J.C Lee – “Spectroscopic ellipsometry characterization of high-k dielectric HfO₂ thin films of the high-temperature annealing effects on their optical properties” - Applied Physics Letters – 80, 1249 (2002).
- [CRA_98]: V. Craciun, B. Hutten, DE Williams, I.W Boyd – “Low temperature VUV-assisted oxidation of GE” Electronics Letters – 34, 71 (1998).
- ~~~~~ D ~~~~~
- [DAM_05]: J.F Damlencourt, O. Renault, F. Martin, M.N Séméria, T.Billon – “Surface treatment for the atomic layer deposition of HfO₂ on silicon” – Applied Physics Letters – 86, 1 (2005).
- [DUR_04]: Christophe Durand – Thèse: ”Elaboration par PE-MOCVD à injection de couches minces d'oxydes d'Yttrium pour les applications en microélectronique avancée » - Université Joseph Fourier – Grenoble I - (2004).
- ~~~~~ F ~~~~~
- [FER_04]: S. Ferrari, M. Modreanu, G. Scarel, M. Fanciulli – “X-Ray reflectivity and spectroscopic ellipsometry as metrology for the characterization of interfacial layers in high-k materials” – Thin Solid Films – 450, 124 (2004).

[FOS_02]: A.S Foster, A.L Shluger, R.M Nieminen – “Mechanism of interstitial oxygen diffusion in hafnia” – Physical Review Letter – 89, 22 (2002).

G

[GAL_00]: J.J Gallegos III, T.L Ward, T.J Boyle, M.A Rodriguez, L.P Francisco – “Neo-pentoxide precursors for MOCVD thin films of TiO₂ and ZrO₂” – Chemical Vapor Deposition – 6, 21 (2000).

J

[Jipelec]: www.jipelec.com

L

[LEG_94]: J.M Leger, J. Haines, B. Blanzat – “Materials potentially harder than diamond: Quenchable high-pressure phases of transition metal dioxides” - Journal of Material Science Letters – 13, 1688 (1994).

P

[PAR_02]: B.K Park, J. Park, M. Cho, C.S Hwang, K. Oh, Y. Han, D.Y Yang – “Interfacial reaction between chemically vapor-deposited HfO₂ thin films and a HF-cleaned Si substrate during film growth and postannealing” – Applied Physics Letters – 80, 13 (2002).

[PUL_93]: M. Pulver, G. Wahl, H. Scheytt, M. Sommer – “Deposition of ZrO₂ and Y₂O₃-stabilized ZrO₂ from b-diketonates” - Journal de Physique II-C3 – 3, 305-312 (1993).

S

[SEN_99]: J.P Sénateur, R. Madar, F. Weiss, O. Thomas, A. Abrutis – Brevet Français FR2707671 (1993), brevet européen EP 730671 (1994), brevet américain US 945162 (1999).

[SHI_04]: K. Shiraishi, K. Yamada, K. Torii, Y. Akasaka, K. Nakajima, M. Konno, T. Chikyow, H. Kitajima, T. Arikado- “Oxygen vacancy induced substantial threshold voltage shift in the Hf-band high-k MISFET with p+ polysilicon gate” – Japanese Journal of Applied Physics – 43, 11A (2004).

T

[TAK_04]: H. Takeuchi, H.Y Wong, D. Ha, T.J King – “Impact of oxygen vacancies on high-k gate stack engineering” – IEEE – IEDM 04-829 (2004).

[TAN_92]: S. Tanimoto, M. Matsui, K. Kamisako, K. Kuroiwa, Y. Tarui – Journal of the Electrochemical Society - 139, 320 (1992) [Bari_1973]: I. Barin and O. Knacke – “Thermochemical properties of inorganic substances” – Springer-Verlag, Berlin (1973).

[TUR_87]: G. turban – “Interaction plasma froids matériaux” – journées d’études “Oléron87” – Les éditions de physique, édition scientifique Greco 57 du CNRS, p.79 – (1987).

W

[WAN_92]: J. Wang, H.P Li, R. Stevens – “Hafnia and Hafnia-toughened ceramics” – Journal of Materials Science – 27, 5397-5430 (1992).

[WIL_02]: P.A Williams, J.L Roberts, A.C Jones, P.R Chalker, N.L Tobin, J.F Bickley, H.O Davies, L.M Smith, T.J Leedham – “Novel mononuclear alkoxyde precursors for the MOCVD of ZrO_2 and HfO_2 thin films” – Chemical Vapor Deposition – 8, 4 (2002).

[WIL_01]: G.D Wilk, R.M Wallace, J.M Anthony - “High-k gate dielectrics: current status and materials properties considerations” –Journal of applied Physics – Vol. 89, N° 10 (2001).

~~~~~ Z ~~~~~

[ZHA\_97]: J.Y Zhang, I.W Boyd – “Low temperature photo-oxidation of silicon using a xenon excimer lamp” - Applied Physics Letters – 71, 2964 (1997).

[ZHA\_96]: J.Y Zhang, I.W Boyd – “Low temperature photo-oxidation of silicon using deep UV radiation” Electronics Letters – 32, 2097 (1996).

## ***CHAPITRE II***

*Etude du  $\text{HfO}_2$  déposé à haute température :  
mise en place d'un procédé standard*

## SOMMAIRE

### **I. Etude préliminaire de la croissance de films de $\text{HfO}_2$**

- I.A. Les régimes de croissance
- I.B. Impact de la fréquence d'injection sur la croissance du  $\text{HfO}_2$ 
  - I.B.1. Vitesse de croissance et cristallisation
  - I.B.2. Identification de la phase cristalline
  - I.B.3. Profils des éléments avec la profondeur sondée : analyse SIMS
- I.C. Caractéristiques physiques des films minces de  $\text{HfO}_2$ 
  - I.C.1. Analyse TEM
  - I.C.2. Résultats de diffractions des rayons X

### **II. Analyse de l'interface $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$**

- II.A. Nucléation et démarrage de croissance
- II.B. Analyse de l'interface  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 
  - II.B.1. Résultats AR-XPS
  - II.B.2. Résultats MEIS
  - II.B.3. Conclusion

### **III. Caractérisation du $\text{HfO}_2$ avec l'épaisseur**

- III.A. Analyse de la stoechiométrie
- III.B. Analyse de la cristallisation
  - III.B.1. Caractérisations structurales
  - III.B.2. Caractérisation optique et mise en évidence de lacunes
  - III.B.3. Conclusion.

### **IV. Résultats électriques**

- IV.A. Etude en fonction des différentes épaisseurs de l'interface  $\text{SiO}_2$ 
  - IV.A.1. Les mesures de densité de courants de fuite
  - IV.A.2. Mesure de la constante diélectrique
- IV.B. Impact du recuit
- IV.C. Conclusion

### **V. Conclusion du Chapitre II**

### **Références du Chapitre II**

*Afin de valider la technique de dépôt MOCVD à injection liquide pulsée, et plus particulièrement dans le cas de la croissance avec un précurseur à base d'hafnium, nous avons testé les propriétés des films de  $\text{HfO}_2$  dans une large gamme de paramètres d'élaboration (température, pression, fréquence d'injection...). L'objectif est d'optimiser les dépôts, leur uniformité, leur reproductibilité plaque à plaque et de mettre en évidence les caractéristiques du  $\text{HfO}_2$  déposé.*

*Les croissances de films de  $\text{HfO}_2$  ont été réalisées sur des substrats de silicium de 200 mm (et 300 mm) orientés (100) préalablement nettoyés par voie humide, et traités pour former un oxyde chimique  $\text{SiO}_2$  (par voie humide) dont l'épaisseur est estimée en moyenne à 0,7 nm par ellipsométrie spectroscopique.*

*Ce chapitre est consacré à l'étude de l'oxyde d'hafnium déposé à une température de 550°C. La qualité de l'interface  $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$  est examinée, ainsi que les propriétés physiques et électriques de l'empilement d'oxyde de grille.*

---

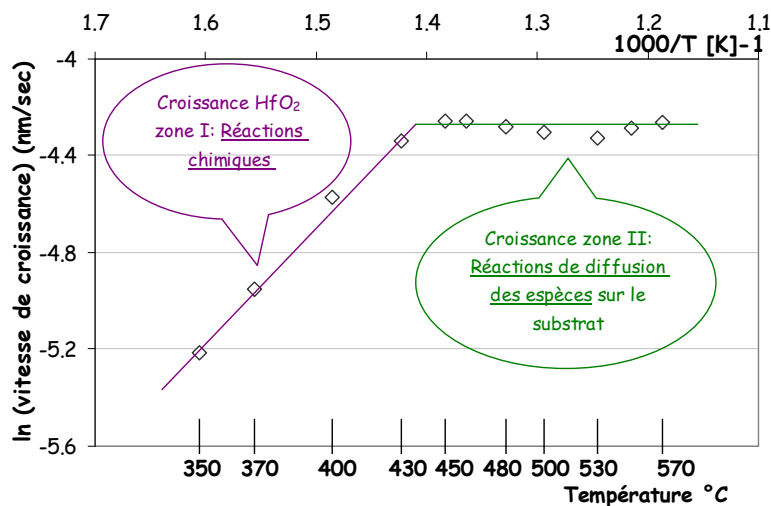
## **I. Etude préliminaire de la croissance de films de $\text{HfO}_2$**

### **I.A. Les régimes de croissance**

Afin d'appréhender les mécanismes de croissance du matériau diélectrique, la vitesse de croissance du  $\text{HfO}_2$  (le calcul de la vitesse de croissance sera décrite au *chapitre III, paragraphe I*) a donc été mesurée en fonction de la température de la chambre de dépôt (figure II 1). D'après la figure, deux mécanismes sont mis en évidence :

- ☞ Dans la zone que l'on qualifie de basse température (zone I), entre 350°C et 435°C : la vitesse de croissance augmente avec la température et le dépôt est limité par les réactions chimiques. Dans cette zone, la croissance est fortement dépendante de la température de dépôt.
- ☞ A plus haute température de dépôt, entre 435°C et 600°C (zone II), la vitesse de croissance est constante et indépendante de la température. Les réactions chimiques sont plus rapides et la vitesse de croissance est limitée par le transport et la quantité des espèces en phase vapeur. Ce régime de croissance stable est faiblement perturbé par les paramètres tels que le flux du gaz réactif (oxygène) et la pression.





**Figure II 1:** Schéma d'Arrhenius du HfO<sub>2</sub> déposé par MOCVD à injection liquide pulsée.

Pour limiter l'incorporation de ligands carbonés dans les films de HfO<sub>2</sub>, la décomposition du précurseur en phase gazeuse est primordiale. Le fait d'utiliser une température de dépôt élevée facilite la dissociation du précurseur organométallique et favorise la croissance de films de HfO<sub>2</sub> relativement purs, avec une faible contamination en carbone ou hydrogène (provenant des ligands du précurseur).

Afin de faciliter la compréhension des propriétés des films diélectriques de HfO<sub>2</sub>, les premières analyses s'effectuent pour des croissances avec une température de dépôt de 550°C.

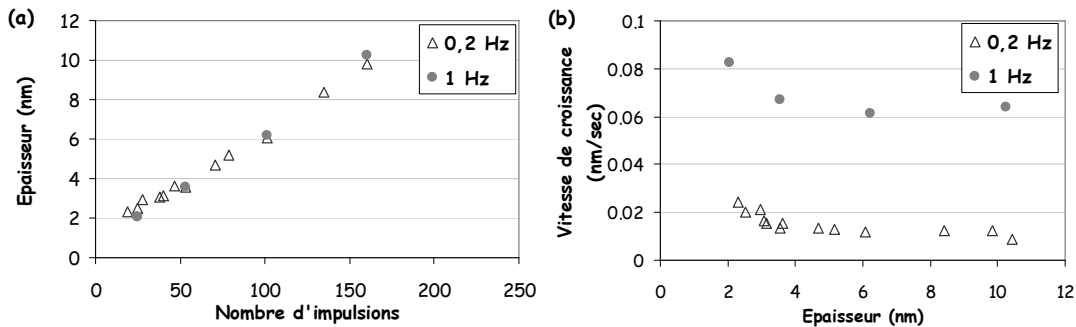
En parallèle, les paramètres tels que la pression dans le réacteur, la fréquence d'injection, le flux d'oxygène ont aussi été étudiés. La croissance est faiblement perturbée par les paramètres de pression et de flux, c'est pourquoi ils ne seront pas décrits dans ce chapitre. Ainsi les dépôts sont examinés pour une température de 550°C en fonction de la fréquence d'injection. Comme décrit dans le *chapitre I*, il est possible d'ajuster la quantité de précurseur injectée avec la durée de l'impulsion et le débit de précurseur (liquide) introduit dans l'évaporateur. Une étude sur le temps d'ouverture de l'injecteur et sur la durée de l'impulsion, donne des croissances de films identiques. Cependant, afin d'éviter les risques liés à la décomposition du précurseur dans l'évaporateur, et pour s'assurer que celui-ci se transforme complètement en phase gazeuse, le temps d'ouverture de l'injecteur a été fixé à 0,8 ms et la quantité de précurseur injectée est de l'ordre de 0,6 µL.

## I.B. Impact de la fréquence d'injection sur la croissance du $\text{HfO}_2$

Nous avons vu dans le *chapitre I* que l'intérêt majeur de la machine MOCVD à injection liquide pulsée est l'utilisation de l'injecteur. En effet, il est possible d'ajuster la fréquence afin d'obtenir des vitesses de dépôt plus ou moins élevées, et, dans le même temps, d'élaborer un matériau avec différentes caractéristiques physiques [DUB\_05] [COS\_04].

### I.B.1. Vitesse de croissance et cristallisation

La croissance du  $\text{HfO}_2$  a été analysée en fonction de la fréquence d'injection. La gamme de fréquence étudiée se situe entre 0,2 Hz et 1 Hz afin d'assurer une bonne évaporation de la goutte ainsi que la décomposition du précurseur dans le réacteur. L'épaisseur en fonction du nombre d'impulsions a été évaluée pour les deux fréquences, ainsi que la vitesse de croissance en fonction de l'épaisseur (figure II 2). Les films de  $\text{HfO}_2$  sont mesurés par ellipsométrie spectroscopique dans le visible (Annexe II). On observe que l'épaisseur obtenue est identique pour une fréquence d'injection de 0,2 Hz et de 1 Hz (figure II(a)). La quantité de précurseur injecté lors d'une impulsion est donc identique quelle que soit la fréquence.

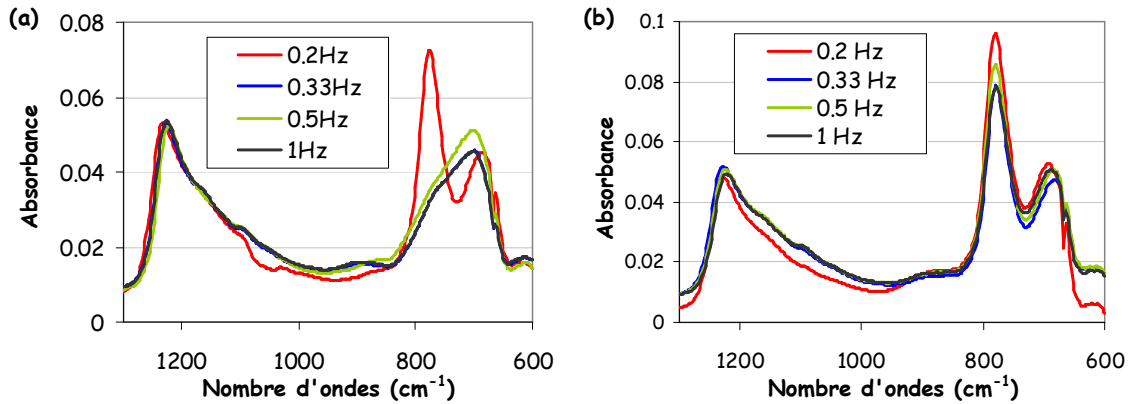


**Figure II 2:** (a) Epaisseur des films de  $\text{HfO}_2$  en fonction du nombre d'impulsions, pour une fréquence d'injection de précurseur de 1 Hz et 0,2 Hz. (b) Vitesse de croissance instantanée en fonction de l'épaisseur, pour les deux fréquences d'injection.

L'épaisseur obtenue selon ces deux fréquences d'injection reste la même, mais qu'en est-il de la structure du matériau ? Un moyen de caractériser le matériau est l'utilisation de la technique infra-rouge, de Réflexion Totale Atténuée (ATR) (Annexe III). L'ATR mesure l'absorbance du matériau, liée à la vibration des liaisons des atomes du réseau, en fonction du nombre d'onde. Cette technique permet d'identifier l'état cristallin et de déterminer le type de liaisons qui constituent un film [ROC\_02].

Le film diélectrique a donc été caractérisé par ATR afin d'évaluer l'impact de la fréquence d'injection sur la cristallisation (figure II 3). Lors de l'acquisition de spectres ATR, la signature du HfO<sub>2</sub> est identifiée dans la gamme de nombres d'ondes\* situées entre 600 cm<sup>-1</sup> et 800 cm<sup>-1</sup>. Les liaisons Si-O liées à la couche d'interface SiO<sub>2</sub> se situent dans la zone de 1000 à 1250 cm<sup>-1</sup>. Sur cette figure, des films de 5 nm et 10 nm ont été mesurés et deux tendances sont identifiées :

- ☞ Pour des films d'épaisseur inférieure à 5 nm de HfO<sub>2</sub>, lorsque le dépôt est effectué à une fréquence de 0,2 Hz, deux bandes d'absorption distinctes sont identifiées et correspondent au matériau dans une phase polycristalline [*McD\_64*]. Lorsque la fréquence d'injection augmente ( $\geq 0,33$  hz), une seule bande d'absorption (vers 696 cm<sup>-1</sup>), plus large et moins intense, est observée et est attribuée au matériau dans une structure amorphe [*MOR\_01*] (figure II 3a).
- ☞ Au delà de 6 nm d'épaisseur, le matériau est dans une phase polycristalline quelle que soit la fréquence d'injection utilisée (figure II 3b).



**Figure II 3:** Spectres ATR des films de HfO<sub>2</sub> déposé à 550°C à différentes fréquences d'injection, (a) mesuré sur une couche de 5 nm de HfO<sub>2</sub> (b) et pour un film de 6 nm de HfO<sub>2</sub>.

Cette étude démontre qu'à faible fréquence, la diminution de la quantité d'espèces introduites et leur plus faible encombrement sur le substrat facilite les phénomènes d'adsorption et de désorption. Cet effet favorise l'organisation du matériau sous sa forme cristalline. L'augmentation de la fréquence d'injection, augmente l'encombrement des espèces et les mécanismes de diffusion sur le substrat, ce qui

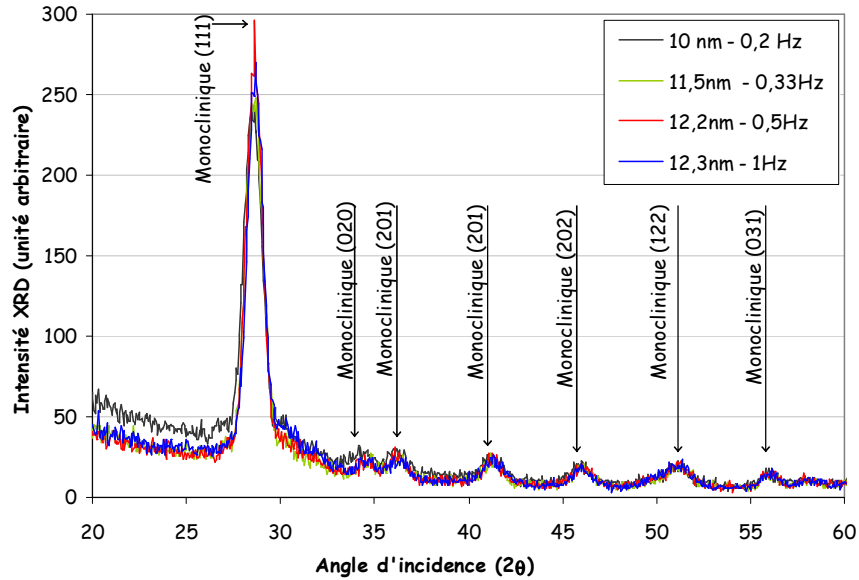
\* L'unité communément utilisée par la technique ATR est le cm<sup>-1</sup>.  
 1 cm<sup>-1</sup> = 1,24.10<sup>-8</sup> eV.  
 1 eV = 8,07.10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>

influence la croissance et la quantité de carbone incorporé dans les couches. En effet, nous verrons dans le *chapitre III* que la présence des ligands C-H peut aussi participer au ralentissement de la cristallisation.

### **I.B.2. Identification de la phase cristalline**

L'analyse de diffraction des rayons X (XRD - X-Ray Diffraction) (Annexe III) des films de 10 nm, permet d'identifier les différentes phases cristallines dans lesquelles se trouve la couche de HfO<sub>2</sub>. Le diagramme de diffraction en incidence rasante est mesuré pour des couches élaborées selon différentes fréquences d'injection (figure II 4). L'analyse est effectuée en géométrie  $\theta$ -2 $\theta$ , avec un faisceau de longueur d'onde  $\lambda_{\text{Cu}}$  de 1,5406 Å (raie K $_{\alpha}$  du cuivre). L'échantillon est placé de façon à présenter un angle de 1° par rapport au faisceau incident. L'échantillon est balayé selon un angle variant de 20° à 100°, et des pics de différentes intensités sont mis en évidence. Ces pics de diffraction sont caractéristiques des phases cristallines du matériau. L'utilisation de fiches JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies) permet d'identifier la phase et l'orientation du grain détecté perpendiculairement à la surface. En ce qui concerne les échantillons élaborés selon les différentes fréquences d'injection, les diagrammes XRD sont identiques et seule la phase monoclinique du HfO<sub>2</sub> est identifiée. De plus, les pics de diffraction sont détectés avec la même intensité relative que pour un diagramme de poudre, ce qui indique que le matériau est polycristallin et ne présente pas d'orientation préférentielle.

La structure cristalline n'est donc pas influencée par la fréquence, cependant nous avons vu sur la figure II 2(b), que les vitesses de croissance augmentent avec la fréquence d'injection. La rapidité de la croissance sur le substrat peut donc modifier le mécanisme de dissociation du précurseur organométallique. Il est probable que cette décomposition soit moins efficace lorsque la vitesse de croissance est élevée. Dans le paragraphe suivant, les éléments constitutifs de la couche de HfO<sub>2</sub> ont été examinés.



**Figure II 4:** Diagrammes de diffraction X des films ayant une épaisseur de 10 nm de  $\text{HfO}_2$ , déposés à  $550^\circ\text{C}$  à différentes fréquences. Les positions des pics de diffraction des spectres indiquent que le matériau se trouve dans la phase monoclinique du  $\text{HfO}_2$ .

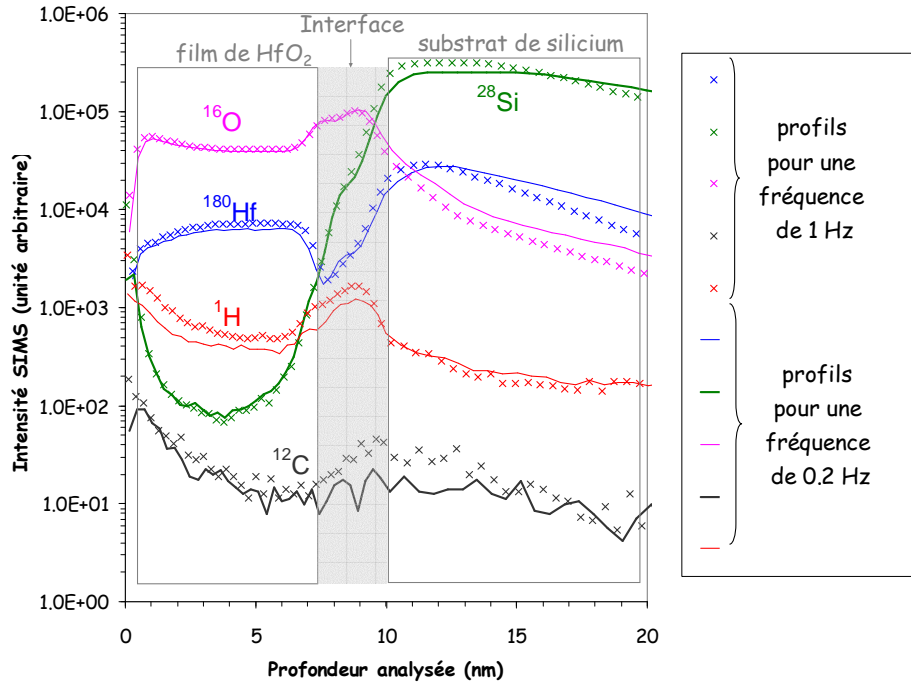
### I.B.3. Profils des éléments avec la profondeur sondée : analyse SIMS

Les techniques de dépôt utilisant la MOCVD entraînent généralement la formation de films contaminés en carbone et en hydrogène [LHO\_04][DUR\_04]. La présence de ligands carbonés n'est pas souhaitable dans les films « high-k » car ils peuvent favoriser l'apparition des défauts qui dégradent les propriétés électriques du composant [SCH\_03].

Afin de détecter la présence des résidus organiques (issue de la dissociation précurseur) en fonction de la fréquence, une analyse de Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) (Annexe III) est effectuée. Des films de 10 nm, déposés à une fréquence de 0,2 Hz et 1 Hz, sont comparés. La technique SIMS permet de tracer les différents profils des éléments présents sur le substrat. Ces profils sont obtenus en utilisant les ions  $\text{MCs}^+$  et  $\text{MCs}^{2+}$  [HOL\_02], sachant que la lettre M correspond à l'élément analysé (Hf, O, C et H dans notre cas). Les ions césium permettent de suivre les différents éléments contenus dans le film. Ainsi, les profils du silicium, de l'oxygène, de l'hafnium, de l'hydrogène et du carbone sont obtenus. Le profil SIMS de la figure II 5 met en évidence trois zones, en fonction de la profondeur analysée.

☞ La première, située entre 0 et 8 nm, correspond au film de  $\text{HfO}_2$ .

- ☞ La seconde zone, localisée entre 8 et 10 nm, permet d'analyser les interfaces  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  et  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .
- ☞ Une zone au delà de 10 nm, où le substrat de silicium est sondé.



**Figure II 5 :** Comparaison des profils SIMS de films de 10 nm de  $\text{HfO}_2$  déposés à  $550^\circ\text{C}$ , sous un flux de 1700 sccm d'oxygène, à une fréquence de 0,2 Hz (trait plein) et de 1 Hz (croix). Les principaux éléments identifiés sont : le silicium (Si), l'oxygène (O), l'hafnium (Hf), le carbone (C) et l'hydrogène (H).

L'étude SIMS sur un film de 10 nm d'épaisseur, montre que les profils de l'oxygène, de l'hafnium et du silicium, ont les mêmes intensités quelle que soit la fréquence d'injection. Le profil du carbone dans le film du  $\text{HfO}_2$  indique une faible répartition dans toute l'épaisseur et ce, quelle que soit la fréquence d'injection. L'augmentation de l'intensité du profil observée au niveau de la surface du  $\text{HfO}_2$  est liée à la contamination atmosphérique lors de l'exposition de l'échantillon à l'air. Par contre, au niveau de l'interface  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  la contamination en carbone augmente. En parallèle, la concentration en hydrogène est légèrement plus importante pour une fréquence d'injection de 1 Hz.

Les profils du carbone et de l'hydrogène peuvent être associés à la présence de liaisons du type C-H dans la couche de  $\text{HfO}_2$ . Ces groupements carbonés caractérisent la présence de sous-produits de réactions issus de la décomposition du précurseur dans la chambre de dépôt. En particulier, lorsque la fréquence d'injection est élevée, le processus d'adsorption - désorption est plus rapide. Les réactions de

dissociation du précurseur sont moins efficaces ce qui explique l'incorporation des sous-produits organiques dans le film de HfO<sub>2</sub> [TER\_05][WILL\_03].

Pour une fréquence d'injection de 0,2 Hz, le temps entre deux impulsions favorise la désorption des groupements carbonés. Cependant, la quantité de carbone incorporé à l'interface reste plus élevée (quelle que soit la fréquence), probablement du fait du démarrage du mécanisme de dissociation du précurseur sur le substrat. On constate que, comme il s'agit de la réaction d'initiation de croissance, cette contamination est difficilement contrôlable.

Il est important de clarifier un phénomène surprenant : le profil du silicium (CsSi<sup>+</sup>, en vert sur la figure II 5) est localisé dans le film de HfO<sub>2</sub>. Il présente une intensité supérieure à celle du carbone, alors qu'il devrait se situer au niveau du bruit de fond de l'analyse. Ce phénomène semble être un artefact de mesure. En effet, grâce aux différentes caractérisations menées dans cette étude, la présence de liaisons Hf-O-Si n'a pas été mise en évidence. Nous supposons qu'il s'agit d'une recombinaison des éléments entre le carbone 12 et l'oxygène 16, qui interfèrent avec le silicium de masse 28. Cet effet augmente artificiellement le profil du <sup>28</sup>Si dans la zone correspondant au film d'oxyde d'hafnium. Cet artefact de mesure semble impliquer la présence de liaisons de type C-O dans le film.

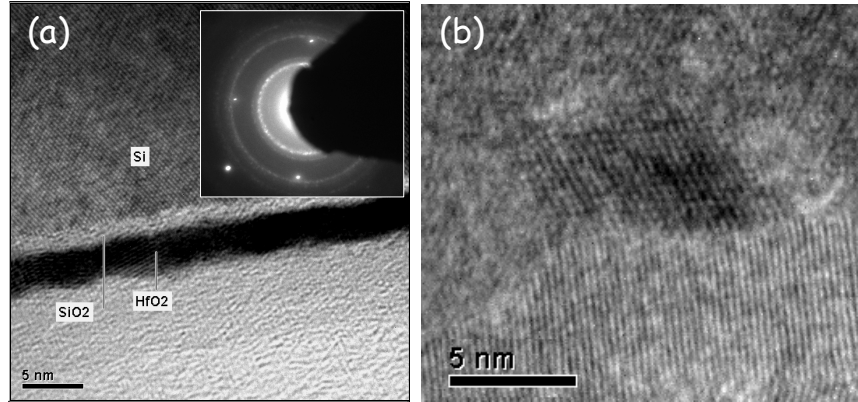
De même, le profil de l'hafnium présente une intensité élevée dans le substrat de silicium. Il s'agit en réalité d'un effet d'enterrement de l'hafnium dû au faisceau d'ions. L'élément hafnium est poussé dans le substrat lors de la pulvérisation SIMS. Il ne s'agit pas de la diffusion de l'hafnium dans le silicium [BEN\_03].

## I.C. Caractéristiques physiques des films minces de HfO<sub>2</sub>.

### I.C.1. Analyse TEM

La technique MOCVD à injection liquide pulsée permet d'élaborer des couches selon une large fenêtre de procédés. Les films de HfO<sub>2</sub> déposés à 550°C ont été analysés en fonction de la pression, de la rotation du suscepteur, et en combinant des paramètres tels que la fréquence et le flux d'oxygène. Dans chaque cas, les propriétés obtenues sont proches. Le matériau est polycristallin pour une épaisseur de l'ordre de 3 nm de HfO<sub>2</sub>. La figure de Microscopie Electronique en Transmission (TEM) vue en coupe (figure II 6(a)) de 3,5 nm de l'empilement HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si indique que les films sont homogènes en épaisseur, avec une interface de SiO<sub>2</sub> estimée à environ 1 nm. L'image TEM, vue de dessus (figure II 6(b)) met aussi en évidence la présence de grains dans le film et la figure de diffraction (insert de la figure II 6(a)) montre des spots de diffraction qui forment des anneaux relativement intenses et étroits. Cette

caractéristique correspond aux différents spots représentant la diffraction du HfO<sub>2</sub>. La figure est caractéristique du HfO<sub>2</sub> monoclinique sans orientation particulière. Il faut aussi noter que les 4 spots de diffractions observés dans l'insert de la figure II 6(a), correspondent à la diffraction du silicium du substrat.



**Figure II 6:** Images TEM de 3,5 nm de HfO<sub>2</sub> déposé à 550°C sur un substrat SiO<sub>2</sub>/Si. (a) Vue en coupe. L'insert à gauche montre la figure de diffraction de la couche. Les spots de diffraction du silicium sont aussi détectés. Il s'agit des spots caractéristiques du substrat. (b) Vue de dessus. La présence de grains est clairement identifiée.

### I.C.2. Résultats de diffraction des rayons X

L'analyse GIXRD (Grazing Incidence X-Ray Diffraction, diffraction en incidence rasante) de 4 nm de HfO<sub>2</sub> déposé à 550°C complète le résultat TEM (figure II 7). Le résultat indique que le film est polycristallin, sans orientation préférentielle et se trouve dans la phase monoclinique du HfO<sub>2</sub>. De plus, l'analyse GIXRD permet, en utilisant l'équation de Scherrer (équation [II 1]), d'estimer la taille des grains perpendiculaires à la surface:

$$L = \lambda / \beta_o \cos(\theta) \quad [\text{II } 1]$$

avec :

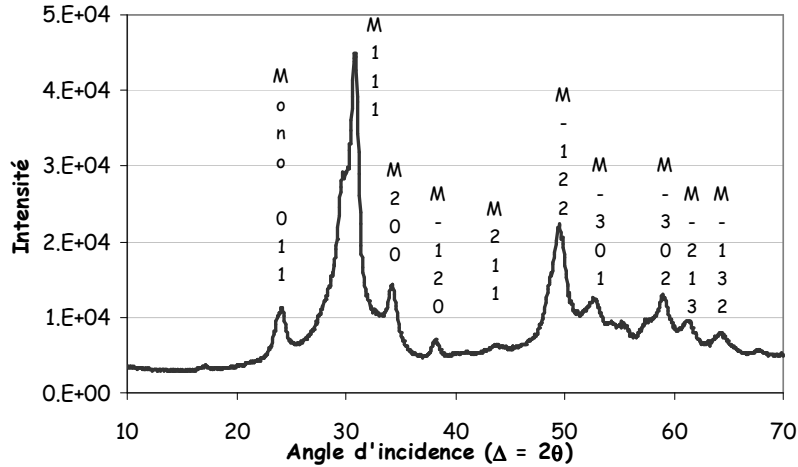
$\lambda$ , la longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda = 0,1508$  nm),

$\beta_o$ , la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction,

et  $\theta$  l'angle d'incidence.



La taille des grains, perpendiculairement à la surface, est ainsi estimée à 4 nm. Les dimensions des grains atteignent donc l'épaisseur de la couche déposée.

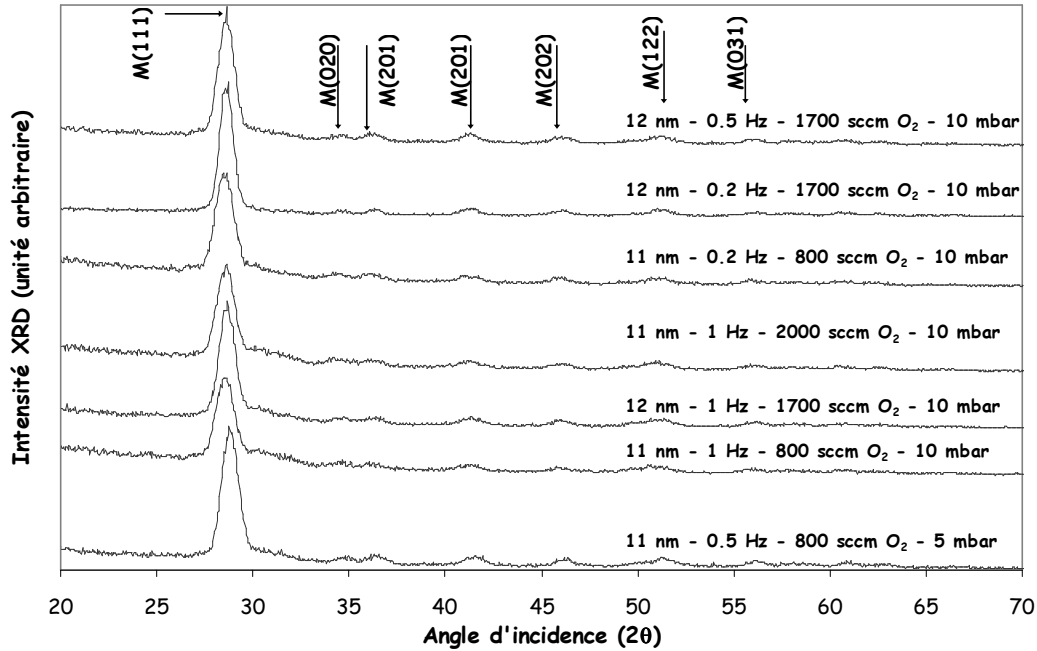


**Figure II 7:** Spectre GIXRD utilisant le rayonnement synchrotron (ESRF – ligne ID 01) obtenue pour 4 nm de HfO<sub>2</sub> déposé à 550°C. Dans tous les cas, la phase monoclinique du HfO<sub>2</sub> est identifiée.

Nous avons aussi suivi l'évolution de la cristallisation des films de HfO<sub>2</sub> en fonction des différents paramètres de dépôt (fréquence, pression, flux d'oxygène). L'analyse XRD de films de 10 nm permet de compléter ces résultats (figure II 8). Ainsi pour une température de 550°C, le HfO<sub>2</sub> se trouve dans la phase monoclinique.

La combinaison de deux paramètres, comme le flux et la fréquence, préserve la structure monoclinique du matériau. Cela implique que le matériau diélectrique déposé à cette température présente la forme cristalline stable (monoclinique) et ceci, quels que soient les paramètres d'élaboration (pression, flux, fréquence), ou même de recuits.

Dans la suite de ce chapitre, le procédé de croissance du HfO<sub>2</sub> est étudié en utilisant une fréquence d'injection de 0,2 Hz.



**Figure II 8:** Diagrammes XRD de films de HfO<sub>2</sub> déposés selon différentes conditions de pression, fréquence d'injection et flux d'oxygène. La phase monoclinique du HfO<sub>2</sub> est identifiée.

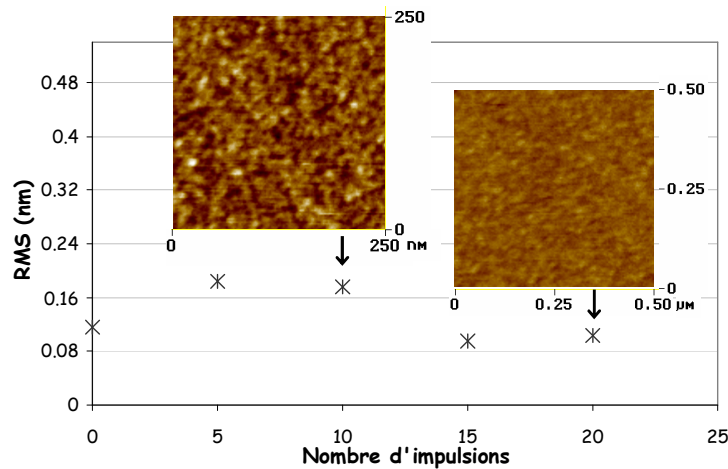
## II. Analyse de l'interface HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

Nous avons vu dans le *chapitre I* que la qualité de l'interface est primordiale pour les propriétés des oxydes de grille. En particulier, la nature de l'interface peut influencer les propriétés électriques du HfO<sub>2</sub>. C'est pourquoi un oxyde chimique SiO<sub>2</sub> de 0,7 nm est créé avant le dépôt de l'oxyde d'hafnium. La croissance du HfO<sub>2</sub>, directement sur le substrat de silicium, engendre souvent la formation d'un silicate qui réduit les propriétés capacitives de l'oxyde de grille et augmente l'EOT [PAR\_02] ou encore génère une recroissance non contrôlée de l'oxyde SiO<sub>2</sub> d'interface.

### II.A. Nucléation et démarrage de croissance

Afin de comprendre la nucléation du HfO<sub>2</sub>, des films élaborés à partir de quelques impulsions ont été caractérisés par Microscopie à Force Atomique (AFM). Cette technique permet d'obtenir une image de la topographie de surface d'un matériau. En particulier, l'AFM (Annexe III) mesure la rugosité d'un film ou du moins, sa rugosité moyenne par la mesure RMS (Root Mean Square). La RMS donne la déviation standard des hauteurs par rapport à la surface analysée.

Un substrat de silicium comportant un film de 0,7 nm de SiO<sub>2</sub> chimique a tout d'abord été analysé par AFM. La rugosité RMS mesurée est de 0,12 nm avec un écart type de l'ordre de 0,04 nm. Cette valeur correspond aux valeurs trouvées dans la littérature [IRE\_01]. Ensuite, des dépôts de 5, 10, 15 et 20 impulsions de HfO<sub>2</sub> ont été effectués pour une température de 550°C. Les mesures de rugosité RMS sont présentées sur la figure II 9. Lors des 10 premières impulsions, la rugosité RMS des films de HfO<sub>2</sub> est supérieure à celle obtenue avec 15 et 20 impulsions. Pour 5 et 10 impulsions, la RMS est de l'ordre de 0,18 nm, alors que pour 15 et 20, elle diminue à 0,1 nm. Ces différences peuvent s'expliquer par le taux de recouvrement du substrat. Lors des 10 premières impulsions, il est possible que le HfO<sub>2</sub> ne recouvre pas la totalité de la surface. La pointe de l'AFM mesure alors la hauteur entre la surface du SiO<sub>2</sub> et le dépôt de HfO<sub>2</sub>. Ensuite, une fois que le dépôt HfO<sub>2</sub> est homogène sur le substrat, la valeur de la rugosité RMS diminue et se stabilise. On suppose donc que le mécanisme de nucléation du HfO<sub>2</sub> correspond à la croissance d'îlots qui coalescent au delà de 15 impulsions.



**Figure II 9:** Rugosité RMS de films de HfO<sub>2</sub> déposés à 550°C en fonction du nombre d'impulsions pour une fréquence d'injection de 0,2 Hz. Des images AFM de 10 impulsions et 20 impulsions ont été insérées pour comparaison.

## II.B. Analyse de l'interface HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

Afin d'examiner l'interface entre HfO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>, des techniques de haute résolution ont été employées. En effet, en combinant la méthode de détermination de profils que permet la technique de diffusion des ions de moyenne énergie (MEIS - Medium Energy Ion Scattering) avec la technique de Spectroscopie de Photoélectrons des rayons X à Résolution Angulaire (AR-XPS) (Annexe IV), qui

analyse les états de liaisons, il est possible de déterminer la composition chimique de l'interface HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. De plus, les caractérisations AFM et HRTEM (TEM Haute Résolution) fournissent des informations supplémentaires sur la rugosité de l'interface et les épaisseurs physiques des films.

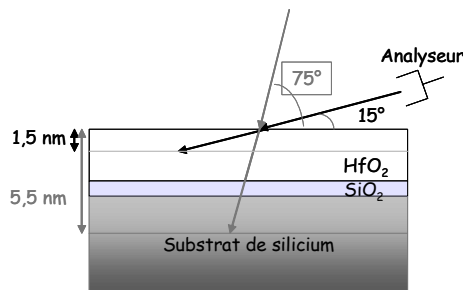
Le film analysé a été déposé à 550°C et son épaisseur totale, soit l'empilement complet HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, a été estimé à 2,7 nm par ellipsométrie spectroscopique (Annexe II) dans le visible (dans une gamme d'énergie variant de 1,5 à 6 eV).

### II.B.1. Résultats AR-XPS

La caractérisation effectuée par AR-XPS permet la détermination du type de liaisons chimiques qui existe à l'interface entre SiO<sub>2</sub> et HfO<sub>2</sub>. La stoechiométrie de l'oxyde d'hafnium peut aussi être estimée par cette technique. Les photoélectrons ont été détectés à un angle de 15° et 75° par rapport à la surface de l'échantillon. Deux angles de détection ont été choisis afin d'obtenir des informations concernant le matériau et son interface avec SiO<sub>2</sub>. En effet l'angle de détection permet de sonder des profondeurs,  $d$ , différentes évaluées en utilisant la relation [II 2] suivante :

$$d = 3\lambda \sin\theta \quad [\text{II } 2]$$

avec  $\lambda = 1,9$  nm, le libre parcours moyen des photoélectrons du Hf 4f dans HfO<sub>2</sub>,  
et  $\theta$  l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la normale à la surface.

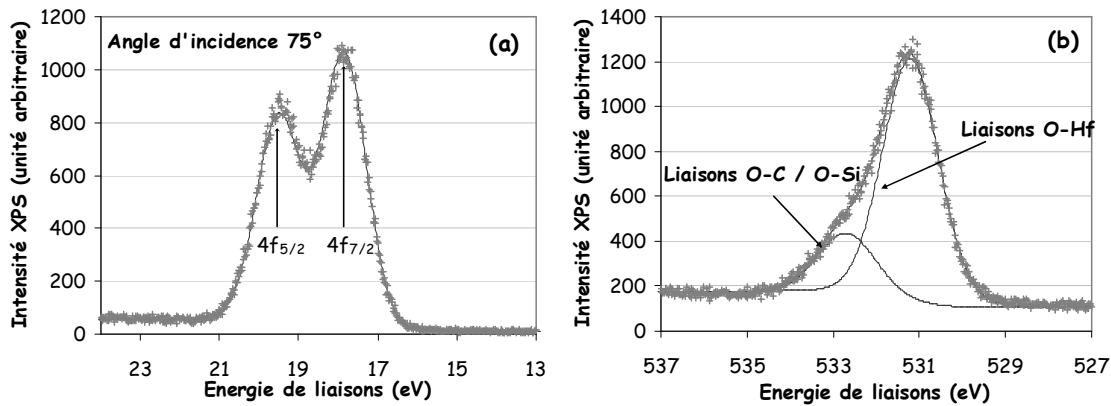


**Figure II 10:** Schéma représentant la profondeur sondée en fonction de l'angle de détection par la technique AR-XPS.

Pour un angle de détection de 15°, la profondeur sondée correspond à une épaisseur de 1,5 nm (figure II 10), tandis que pour un angle de 75° la profondeur sondée est de 5,5 nm.

Le rapport des concentrations [O]/[Hf] a été estimé en utilisant le spectre de niveau de cœur de l'oxygène, O 1s, ainsi que le spectre de niveau de cœur de l'hafnium, Hf 4f. Les pics du Hf 4f<sup>(†)</sup>, soit 4f<sub>7/2</sub> et 4f<sub>5/2</sub>, localisés à 17,8 et 19,4 eV, sont représentatifs des atomes d'hafnium dans la matrice HfO<sub>x</sub> (figure II 11a).

Le spectre de niveau de cœur de l'oxygène 1s est modélisé à l'aide de deux composantes. L'une, à 530,3 eV, est caractéristique des liaisons O-Hf ; l'autre composante située à 531,9 eV est attribuée aux liaisons O-C (et/ou O-Si) (figure II 11b). Il est important de noter que les concentrations atomiques mesurées dans le matériau HfO<sub>x</sub>, sont calculées avec une incertitude de 20%. Cette mesure d'incertitude est liée à l'utilisation de facteurs de sensibilité tabulés et évalués pour des matériaux de référence, qui peuvent être différents selon la composition de la matrice réellement analysée. La stoechiométrie apparente du HfO<sub>x</sub> est égale au rapport des concentrations atomiques de l'oxygène relatif aux liaisons O-Hf (calculé à partir du spectre de niveau de cœur O 1s), et de l'hafnium appartenant aux liaisons Hf-O (calculé à partir du spectre de niveau de cœur Hf 4f).



**Figure II 11:** Spectres de niveau de coeur de l'hafnium, Hf 4f (figure (a)), et de l'oxygène O 1s (figure (b)) mesuré par AR-XPS, pour un angle d'incidence de 75°, pour un film de 2,7 nm de HfO<sub>2</sub> déposé à 550°C.

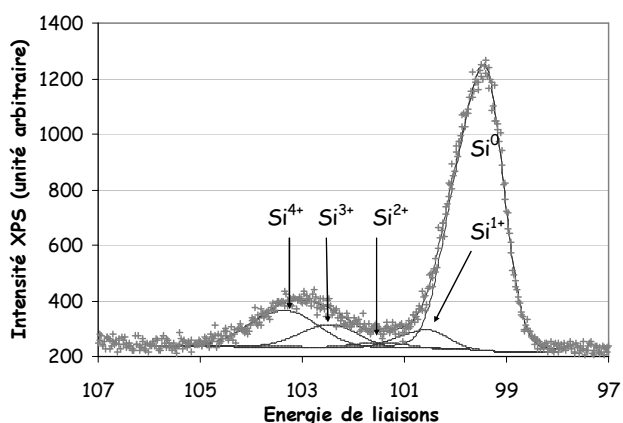
Dans le cas des mesures effectuées sous un angle de détection de 75°, l'interface SiO<sub>2</sub> est sondée. Les atomes d'oxygène des liaisons O-Si sont donc pris en compte dans le calcul, puisque cette composante est difficile à isoler, sur le spectre relatif à l'oxygène. Le rapport [O]/[Hf] est donc surestimé, et a été évalué à 2,2. Lorsque l'angle de détection est de 15°, la stoechiométrie est estimée à 1,7. Le film de HfO<sub>2</sub> est donc sous-stoechiométrique en oxygène. On suppose que les propriétés physiques des films minces sont généralement différentes du matériau massif. La contrainte qui existe entre le matériau et le substrat,

<sup>†</sup> Remarque : l'écart entre les positions du Hf 4f, 4f<sub>7/2</sub> et 4f<sub>5/2</sub> est de 1,66 eV pour la structure HfO<sub>2</sub> [HAN\_79]

les liaisons d'interface et la présence de sous-oxydes, sont principalement responsables de ces différences [FUF\_05] [IRE\_01]. D'après la littérature, les films très minces de HfO<sub>2</sub> apparaissent souvent comme sous-stoechiométriques en oxygène [BAI\_2004][BLI\_03']. De plus, les études de Williams indiquent que le type de précurseur et la technique de dépôt influencent fortement la stoechiométrie du matériau [WIL\_02]. Dans la suite du manuscrit l'hypothèse de la sous-stoechiométrie sera donc conservée. Nous verrons par la suite que la stoechiométrie du film augmente avec leur épaisseur.

Dans le but d'examiner l'interface HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, la mesure effectuée à un angle de détection de 75° est plus appropriée. Le spectre de niveau de cœur du silicium, Si 2p, est représenté sur la figure II 12 pour l'échantillon de 2,7 nm de HfO<sub>2</sub> déposé à 550°C. Le spectre a été décomposé en 5 contributions. La première, située à une énergie de liaison de 99,42 eV, est caractéristique du substrat de silicium (Si<sup>0</sup>). Les trois suivantes correspondent aux sous-oxydes du silicium (Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup>). La dernière contribution, dans les hautes énergies, est représentative du silicium complètement oxydé sous la forme SiO<sub>2</sub> (Si<sup>4+</sup>) [HIM\_88].

La figure II 12 permet de mettre en évidence un décalage de l'énergie de liaison, égal à 2,9 eV, entre les composantes Si<sup>3+</sup> et Si<sup>0</sup>. Ce décalage est plus élevé que l'écart typiquement identifié pour l'état Si<sup>3+</sup> ( $2,48 < \Delta E < 2,65\text{eV}$ ) [GRE\_01]. Ce comportement est attribué à un mélange de l'état sous-oxydé du Si<sup>3+</sup> et à la présence de liaisons Hf-O-Si. Cette dernière composante, souvent nommée Si<sup>\*</sup>, a été mise en évidence dans les études concernant les composés constitués de silicate d'hafnium [TAN\_05'] [BAR\_04] [REN\_02] [KAT\_02].



**Figure II 12:** Spectre de niveau de coeur du silicium, Si 2p, mesuré par AR-XPS à 75° pour un film de 2,7 nm de HfO<sub>2</sub> déposé à 550°C.

Dans le cas de la présence d'une couche silicate, la composante Si\* apparaît entre Si<sup>4+</sup> et Si<sup>3+</sup>. Cette contribution est décalée vers les faibles énergies de liaisons, de 0,7 eV par rapport à Si<sup>4+</sup>. Quand la contribution Si\* est observée sur le spectre de niveau de cœur du Si 2p, une composante Hf\*, additionnelle au spectre du niveau de cœur Hf 4f, est aussi identifiée et doit être décalée de 0,7 eV vers les hautes énergies de liaisons. C'est pourquoi, dans le cas de la présence d'une couche de silicate, le spectre de niveau de cœur du Hf 4f est décalé (lié à la présence d'une composante supplémentaire) vers les hautes énergies de liaisons, en comparaison avec le spectre Hf 4f du HfO<sub>2</sub> [COS\_01][GUI\_01]. Cependant, dans le cas de l'échantillon analysé, une seule contribution permet de simuler le spectre de niveau de cœur du Hf 4f (figure II 11(a)), ce qui permet d'en déduire que le matériau est principalement composé de liaisons du type O-Hf pour former de l'oxyde d'hafnium. Cette analyse sera complétée, par la suite, grâce aux études effectuées par la technique MEIS.

L'analyse XPS permet de déterminer l'épaisseur de la couche d'interface SiO<sub>2</sub>, en analysant le niveau d'intensité du spectre Si 2p et en utilisant la relation (équation [II 3]) suivante :

$$t = \lambda_{ox} \sin \theta \cdot \ln \left( 1 + \frac{R}{R_{\infty}} \right) \quad [\text{II } 3]$$

avec :

$\lambda_{ox} = 2,6$  nm, la longueur d'atténuation des photoélectrons Si 2p dans l'oxyde et dans le silicium,

$\theta$ , l'angle entre la surface de l'échantillon et l'analyseur d'électrons,

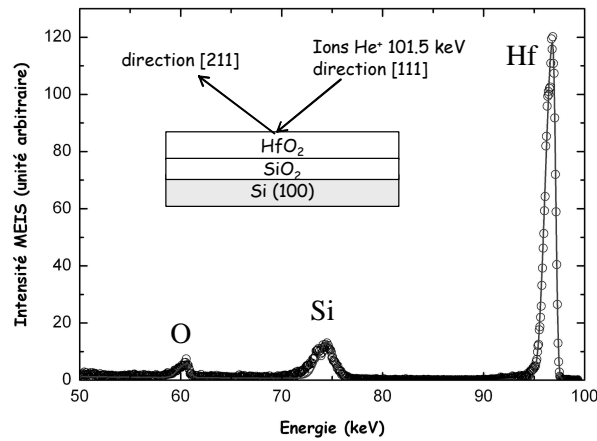
R et  $R_{\infty}$  correspondent au rapport de l'intensité des photoélectrons de l'oxyde et du substrat, mesuré pour les échantillons analysés (R) et pour des échantillons « infiniment » épais ( $R_{\infty}$ ).

L'utilisation de l'équation [II 3] permet d'estimer l'interface SiO<sub>2</sub> pour une épaisseur de  $1,0 \pm 0,2$  nm.

## II.B.2. Résultats MEIS (Medium Energy Ion Scattering)

Les analyses MEIS sont menées sur les mêmes échantillons dans le but de sonder l'interface pour des films déposés à 550°C. Cette technique permet d'identifier et de mesurer les masses atomiques présentes dans un matériau, la profondeur et la structure de surface. Les faisceaux d'ions qui pénètrent dans le matériau, diffusent depuis la surface, et perdent leur énergie lors de la collision avec les atomes de la surface. L'énergie de ces ions est donc directement reliée à la masse des ions rétrodiffusés.

Le spectre en énergie des ions rétrodiffusés mesuré sur un film de 2,7 nm de  $\text{HfO}_2$  est présenté sur la figure II 13. Il met en évidence le signal de l'hafnium, du silicium et de l'oxygène. Le signal de l'hafnium apparaît pour la plus haute énergie. Les éléments les plus lourds sont détectés pour les hautes énergies ; or la masse de l'hafnium est supérieure à celle du silicium et de l'oxygène ( $M_{\text{Hf}} > M_{\text{Si}} > M_{\text{O}}$ ). A noter que la faible masse du carbone implique que cet élément ne peut-être détecté par cette technique.



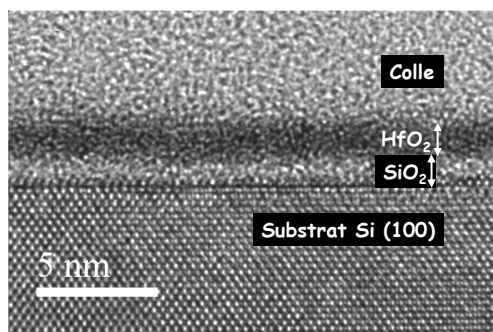
**Figure II 13:** Spectre MEIS expérimental de l'empilement  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  déposé à  $550^\circ\text{C}$ . Le schéma inséré illustre la configuration utilisée : un faisceau d'ions incidents  $\text{He}^+$ , d'une énergie de 101,5 keV, est aligné le long de l'axe [111] du substrat de silicium. La fraction des ions diffusés dans la direction [211] est observée.

Dans un premier temps, l'épaisseur des différentes couches,  $\text{HfO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ , ainsi que la concentration des éléments sont déterminées par la modélisation de l'empilement  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . La stoechiométrie utilisée pour les simulations MEIS est celle qui a été déterminée lors des analyses XPS. Les simulations MEIS sont donc réalisées en considérant un rapport  $[\text{O}]/[\text{Hf}]$  de 1,7. Les densités utilisées pour la simulation sont celles mesurées sur des matériaux massifs [HAN\_69]. Ainsi, grâce à la modélisation, l'épaisseur du film est déterminée. La rugosité est aussi prise en considération et il est également possible de modéliser des mélanges d'interfaces (type Hf-O-Si).

Les résultats de la simulation MEIS, en accord avec les mesures AR-XPS, évaluent l'épaisseur de l'interface  $\text{SiO}_2$  à  $1,10 \pm 0,10$  nm [MAU\_06]. La simulation du film de  $\text{HfO}_2$  donne une épaisseur de  $1,62 \pm 0,10$  nm. L'épaisseur de l'empilement total de l'oxyde de grille est donc en accord avec la mesure obtenue par ellipsométrie, autrement dit  $2,7 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ .



Nous avons aussi confirmé les épaisseurs obtenues par la technique MEIS, en utilisant l'imagerie TEM à haute résolution (figure II 14). Sur la figure, les trois régions correspondent au substrat de silicium, au  $\text{SiO}_2$  amorphe et au  $\text{HfO}_2$ . Les épaisseurs mesurées par HRTEM donnent une valeur de  $1,1 \pm 0,2$  nm pour le  $\text{SiO}_2$  et  $1,6 \pm 0,2$  nm pour le  $\text{HfO}_2$ .



**Figure II 14:** Image TEM haute résolution de l'empilement  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  déposé à  $550^\circ\text{C}$ .

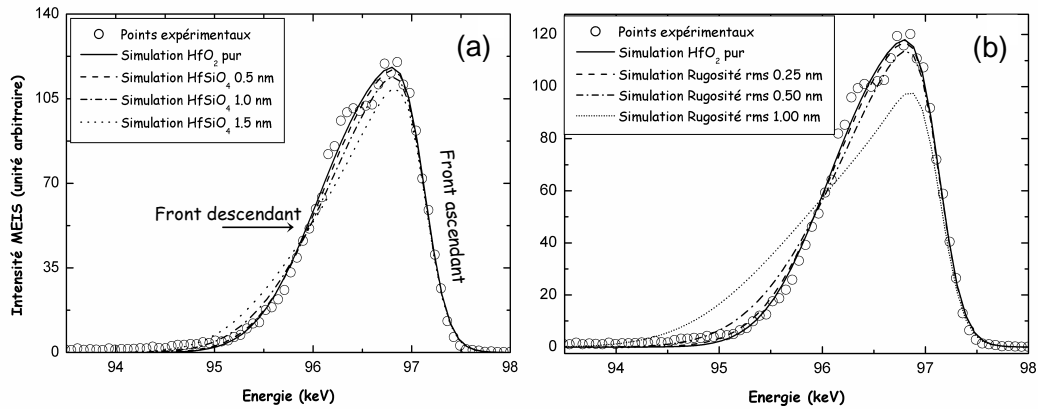
L'utilisation de la technique MEIS permet de détecter la diffusion éventuelle de l'hafnium dans le  $\text{SiO}_2$  ou du silicium dans le  $\text{HfO}_2$ . Il s'agit d'exploiter la queue du pic représentatif du Hf (front descendant), par rapport au front ascendant, de plus faible intensité, devant le pic du silicium.

L'analyse du pic caractéristique de l'hafnium indique que le front ascendant (à plus haute énergie), qui est caractéristique de la résolution instrumentale, est plus abrupt que le front descendant situé à plus basse énergie (figure II 15). Cette dissymétrie dans la forme du spectre MEIS s'explique par la perte d'énergie des ions pénétrant dans la matière qui se traduit par la dispersion en énergie des particules incidentes. On parle d'effets « straggling » [MOO\_01]. Dans notre cas, où des couches ultra-minces sont sondées, cet effet est principalement dû au mélange chimique dans la direction de croissance (par exemple le silicium dans le  $\text{HfO}_2$  ou l'hafnium dans le Si).

Afin d'analyser la composition de l'interface  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ , le spectre expérimental MEIS de l'hafnium a été simulé à l'aide de deux modèles :

- ✎ Le premier modèle simule le pic de l'hafnium en présence d'une couche de silicate à l'interface (figure II 15(a)). L'empilement  $\text{HfO}_2/\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$  est alors considéré comme parfaitement plan, sans fluctuation de l'épaisseur. La simulation prend en compte un silicate d'une épaisseur variable : de 0,5 nm (courbe avec les tirets), de 1 nm (courbe avec les tirets et points) et de 1,5 nm (courbe avec les points). Ces simulations sont comparées avec celle d'un

film de  $\text{HfO}_2$  sans silicate à l'interface ( $\text{HfO}_2$  pur, courbe en trait plein). Le meilleur résultat est obtenu dans le cas d'un silicate de 0,5 nm.



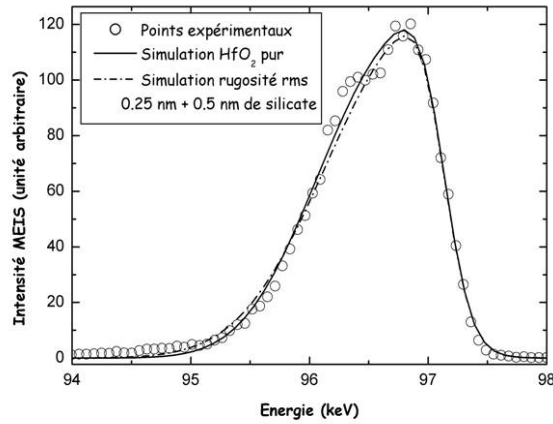
**Figure II 15:** Spectres MEIS des atomes d'hafnium pour le film de  $\text{HfO}_2$  déposé à  $550^\circ\text{C}$ . Les cercles correspondent aux spectres expérimentaux. La figure (a) correspond aux spectres simulés avec 0,5 nm (tirets), 1 nm (tirets et points) et 1,5 nm de silicate (points). La figure (b) correspond aux spectres simulés avec 0,25 nm (tirets), 0,5 nm (tirets et points) et 1 nm (points) de rugosité à l'interface  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ .

Le second modèle prend en compte la rugosité entre  $\text{HfO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  (figure II 15(b)). En effet, la technique MEIS est sensible à la variation d'épaisseur des films de  $\text{HfO}_2$ , et à la rugosité de surface et d'interface. La simulation a été réalisée en prenant en compte une surface parfaitement plane et une rugosité d'interface, modélisée par une sinusoïde, dont les amplitudes sont données par la valeur de rugosité RMS. Des rugosités RMS de : 0,25 nm (courbe avec les tirets), 0,5 nm (courbe avec les tirets et points) et 1 nm (courbe avec les points) ont été simulées. Le meilleur résultat est obtenu avec une rugosité de 0,25 nm. Le second modèle considère ainsi l'absence de la formation de silicate à l'interface.

Finalement, la combinaison de ces deux modèles permet de simuler plus finement l'interface. Elle consiste à prendre en compte une rugosité RMS de 0,25 nm, couplé à un film de silicate de 0,5 nm d'épaisseur (figure II 16).

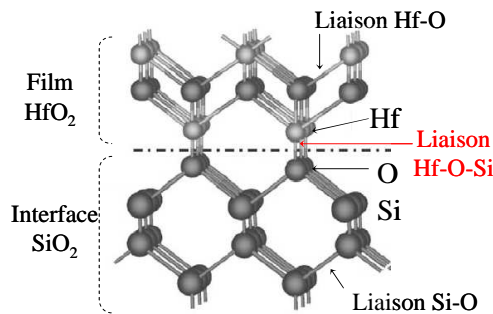
Le recoupement de l'étude MEIS avec l'analyse AR-XPS permet donc d'identifier la structure de l'interface. La proportion des contributions  $\text{Si}^{3+}$  et  $\text{Si}^*$  (appelée  $Q_1$ ), attribuée à la présence d'un sous-oxyde et des liaisons  $\text{Hf-O-Si}$ , est comparée avec l'ensemble des états oxydés du silicium (nommée  $Q_2$ ), autrement dit  $\text{Si}^{4+}$ , et les sous-oxydes  $\text{Si}^{1+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{3+}$ ,  $\text{Si}^*$  ( $\text{SiO}_x$ ). La quantité  $Q_1$  correspond à 25% du silicium oxydé  $Q_2$ . En rapportant cette proportion à l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$  de 1,1 nm, on obtient une épaisseur

de 0,28 nm. Les contributions  $\text{Si}^{3+}$  et  $\text{Si}^*$  ne pouvant être dissociées en XPS, la part qui correspondait à l'épaisseur de silicate est surestimée. En conséquence, la quantité de liaisons Hf-O-Si révélée par la technique XPS correspond à l'épaisseur maximum de silicate, soit  $0,28 \pm 0,05$  nm.



**Figure II 16:** Spectre MEIS des atomes d'hafnium pour une couche de  $\text{HfO}_2$  déposée à 550°C. Le spectre expérimental est comparé au  $\text{HfO}_2$  pur, et à la modélisation d'une interface en considérant une rugosité de 0,25 nm et la présence de 0,5 nm de silicate.

Il est important de noter qu'une rugosité RMS de 0,25 nm est généralement obtenue pour un film de  $\text{SiO}_2$  déposé sur le substrat de silicium. Cette valeur est représentative d'une surface de  $\text{SiO}_2$  la mieux contrôlée [IRE\_01]. De plus, la quantité d'atomes de silicium, dans 0,5 nm de silicate, doit être plus faible que celle contenue dans un film de silicium cristallin de la même épaisseur. Or, 0,25 nm de silicium correspond à un plan atomique (paramètre de maille du silicium de 0,543 nm [GRO\_67], pour une structure cubique face centrée du réseau de silicium, il s'agit de la moitié d'une maille). Pour résumer, le silicate mesuré correspond aux liaisons de la monocouche de  $\text{HfO}_2$  sur  $\text{SiO}_2$  et de la rugosité entre les deux matériaux.



**Figure II 17:** Schéma représentatif de la création d'interface entre  $\text{HfO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  lors de la croissance du  $\text{HfO}_2$ . Cette interface génère la présence de liaisons Hf-O-Si provenant du contact entre les deux matériaux.

En conséquence, en considérant la rugosité, la quantité de liaisons Hf-O-Si identifiée en XPS est proche de celle correspondant à une interface HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> abrupte. Cette étude croisée de la MEIS et de l'XPS démontre que la présence du silicate est surestimée. L'interface est chimiquement abrupte et peut-être schématisée par la figure II 17.

### II.B.3. Conclusion

Les expériences MEIS et AR-XPS suggèrent la formation d'une interface HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> abrupte. Les liaisons Hf-O-Si identifiées par AR-XPS correspondent à la formation de liaisons chimiques standards entre deux matériaux. Le spectre MEIS de l'hafnium implique une légère variation d'épaisseur du film de HfO<sub>2</sub>, qui est attribuée à une rugosité RMS de 0,25 nm. Cette étude démontre donc la qualité et la stabilité de l'interface HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> pour un dépôt à 550°C.

## III. Caractérisation du HfO<sub>2</sub> avec l'épaisseur

### III.A. Analyse de la stoechiométrie

Dans le *paragraphe II*, concernant l'analyse de l'interface HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, il a été démontré que des films, de l'ordre de 1,6 nm de HfO<sub>2</sub>, sont sous-stoechiométriques en oxygène avec un rapport  $[O]/[Hf] = 1,7$ .

L'analyse AR-XPS de couches de 2, 2,7 et 8 nm d'épaisseur évalue l'impact de l'épaisseur sur les caractéristiques intrinsèques du film. Il est important de noter que, pour sonder le matériau, l'angle de détection ou la profondeur sondée, est adapté à l'épaisseur de l'échantillon. Ainsi, pour l'échantillon de 2 nm l'angle de détection est de 10° (afin d'éviter de sonder l'interface), pour l'échantillon de 2,7 nm, l'angle de détection est de 15° et enfin l'angle est de 35° pour l'échantillon de 8 nm. L'incidence de l'angle de détection ne modifie pas l'énergie des liaisons détectées. Les profondeurs sondées correspondent (voir équation [II 4]), respectivement à 0,98 nm, 1,47 nm et 3,27 nm pour chaque échantillon.

L'ensemble des résultats est représenté sur la figure II 18. Le spectre de niveau de cœur du Hf 4f, en fonction de l'énergie des liaisons, est obtenu pour les différentes épaisseurs de HfO<sub>2</sub>. Le spectre de niveau de cœur Hf 4f de l'échantillon de 2,7 nm a été tracé indépendamment des autres sur un axe

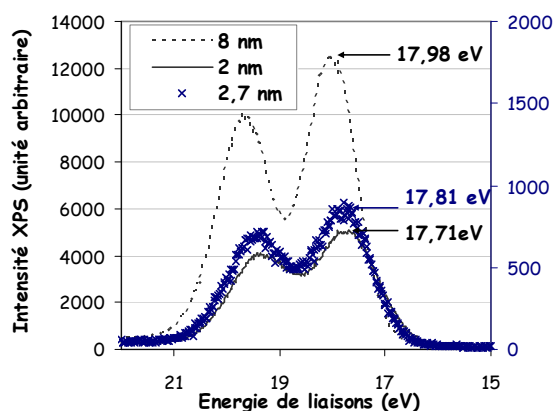
secondaire (en ordonnée), afin de pouvoir dilater l'intensité (temps d'acquisition différent) et pour faciliter la comparaison des spectres entre eux.

L'analyse des spectres AR-XPS de niveau de cœur du Hf 4f, indique dans chaque cas que les couches peuvent être caractérisées par une composante 4f<sub>7/2</sub>-4f<sub>5/2</sub> unique (d'un écart énergétique de 1,66 eV pour HfO<sub>2</sub>). Leurs énergies de liaisons sont évaluées à 17,71 eV, 17,81 eV et 17,98 eV respectivement pour les films de 2, 2,7 et 8 nm de HfO<sub>2</sub>. Ces valeurs des énergies de liaisons sont cohérentes avec la présence de liaisons Hf-O. Il est observé que plus l'épaisseur du film augmente, plus le spectre de niveau de cœur du Hf 4f est décalé vers les hautes énergies de liaisons. Il a été démontré que ce décalage est caractéristique de l'augmentation des états d'oxydation du matériau [HIM\_88]. Cela signifie que la stoechiométrie du film augmente avec l'épaisseur. Le calcul des rapports [O]/[Hf] en fonction de l'épaisseur est résumé dans le tableau II 1:

| Epaisseur (nm) | [O]/[Hf]  |
|----------------|-----------|
| 2              | 1,6 ± 0,3 |
| 2,7            | 1.7 ± 0,3 |
| 8              | 1.7 ± 0,3 |

**Tableau II 1:** Calcul des concentrations [O]/[Hf] du HfO<sub>2</sub> déposé à 550°C en fonction de l'épaisseur.

Les calculs démontrent que les films restent sous-stoechiométriques en oxygène malgré l'augmentation de l'épaisseur.



**Figure II 18:** Spectres XPS de la raie Hf 4f des films de HfO<sub>2</sub> d'épaisseurs 2, 2,7 et 8 nm déposés à 550°C.

Afin de compléter la compréhension des mécanismes de croissance du HfO<sub>2</sub>, des films d'épaisseurs supérieures à 20 nm ont été déposés, puis analysés par la méthode de rétrodiffusion Rutherford (RBS - Rutherford BackScattering) (Annexe III). Le principe de la rétrodiffusion repose sur la

mesure de la perte d'énergie subit par le faisceau primaire (généralement He<sup>+</sup>) après rétrodiffusion par les atomes de la cible (i.e les atomes du matériau analysé). La perte d'énergie lors de la collision est caractéristique de la masse du noyau cible. La collision entre le faisceau primaire et la matière à analyser est caractérisée par un facteur cinématique  $k$  (équation [II 4]).

$$k = \frac{E_d}{E_0} = \left[ \frac{\sqrt{M^2 - m^2 \cdot \sin^2 \theta} + m \cdot \cos \theta}{M + m} \right]^2 \quad [FOT_{77}] \quad [\text{II } 4]$$

avec :

$E_d$ , l'énergie de la particule rétrodiffusée,

$E_0$ , l'énergie de la particule incidente

$M$ , la masse de la particule rétrodiffusée

$m$ , la masse de la particule incidence

et  $\theta$ , l'angle de rétrodiffusion .

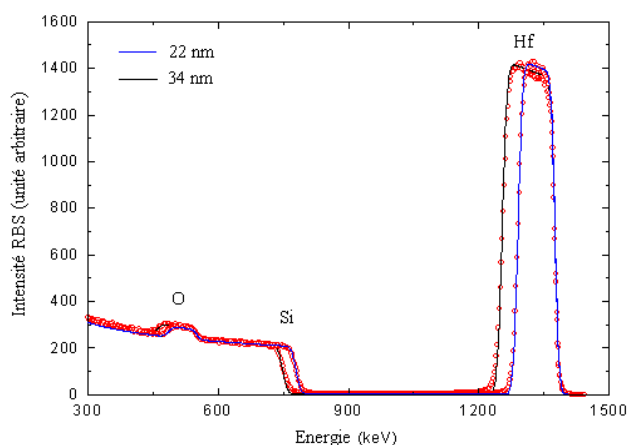
Le facteur cinématique  $k$  est spécifique à chaque atome pour une même particule incidente et les éléments sont identifiés grâce à leur masse.

La technique RBS est similaire à la méthode MEIS vue précédemment, mais l'énergie du faisceau incident est plus élevée. En effet, la RBS utilise un faisceau He<sup>+</sup> de 1500 keV alors que la MEIS utilise un faisceau He<sup>+</sup> de 101,5 keV, ce qui engendre des profondeurs sondées très différentes (jusqu'à 1000 nm pour la RBS et 10-20 nm pour le MEIS).

Dans notre cas, la RBS permet de déterminer la composition des films de HfO<sub>2</sub>. La figure II 19 représente les spectres RBS pour deux échantillons de 22 et 34 nm de HfO<sub>2</sub>. L'analyse RBS donne un profil des éléments en fonction de l'énergie rétrodiffusée et de la masse de l'atome considéré. Ainsi, le pic relatif aux atomes les plus lourds, soit ceux de l'hafnium, apparaît à haute énergie. Le front montant (vers 1400 keV), correspond à la surface du HfO<sub>2</sub> tandis que le front descendant est identifié comme le matériau au contact de l'interface avec SiO<sub>2</sub>. La contribution du silicium (du substrat principalement) est mise en évidence vers 750 keV, et celle de l'oxygène vers 500 keV.

Sachant que la hauteur d'un pic est fonction de sa concentration, la stoechiométrie des deux films, [O]/[Hf], a pu être déterminée à 2,08 pour le film de 22 nm et 2,14 pour le film de 34 nm. La légère surestimation de la stoechiométrie peut être expliquée par le fait que la quantité d'oxygène mesurée prend aussi en considération l'oxygène de l'interface SiO<sub>2</sub>. De plus, la RBS étant une technique ex-situ, la sur-stoechiométrie peut aussi être attribuée à une absorption d'eau, ou de composés organiques, lors de l'exposition de l'échantillon à l'air ambiant [BUS\_01].

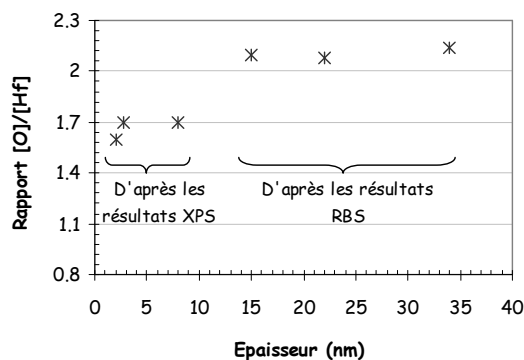
La technique RBS, appliquée à un film de 15 nm, démontre cependant que le film de  $\text{HfO}_2$  est déjà stoechiométrique en oxygène.



**Figure II 19:** Spectres RBS en fonction de l'énergie pour des échantillons de 22 et 34 nm de  $\text{HfO}_2$  déposés à 550°C.

D'après les analyses XPS, la stoechiométrie des films augmente lentement. L'effet de l'épaisseur sur l'évolution du rapport  $[\text{O}]/[\text{Hf}]$  est résumé sur la figure II 20. Il est observé que lorsque les films deviennent épais ( $\geq 10$  nm), la stoechiométrie se stabilise. Cela laisse supposer que lorsque le film devient stoechiométrique, le matériau a atteint sa configuration la plus stable.

Nous avons donc vu que le matériau évolue avec l'épaisseur, dans le paragraphe suivant, nous allons analyser les propriétés morphologiques du  $\text{HfO}_2$  avec l'épaisseur.



**Figure II 20:** Evolution du rapport  $[\text{O}]/[\text{Hf}]$  en fonction de l'épaisseur de  $\text{HfO}_2$  déposé à 550°C. Les mesures ont été obtenues grâce aux techniques de caractérisation AR-XPS et RBS<sup>‡</sup>.

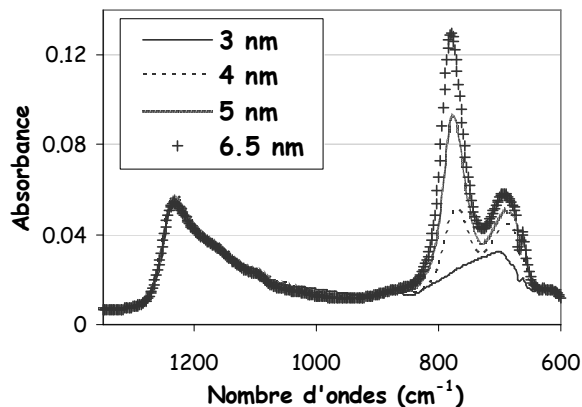
<sup>‡</sup> L'analyse XPS d'un échantillon de 15 nm de  $\text{HfO}_2$  déposé à 550°C, a donné une stoechiométrie de 1,9. La mesure RBS du même échantillon indique une stoechiométrie de 2,1. On suppose donc que les mesures XPS sont légèrement sous-estimées.

## III.B. Analyse de la cristallisation

### III.B.1. Caractérisations structurales

#### ☞ Résultats ATR (Réflexion Totale Atténuée)

L'analyse GIXRD (diffraction des rayons X en incidence rasante) d'un film de 4 nm de HfO<sub>2</sub> déposé à 550°C (*paragraphe I.C.*, figure II 7), montre que le matériau est polycristallin dans la phase monoclinique du HfO<sub>2</sub>. Les techniques ATR et d'ellipsométrie spectroscopique apportent des informations complémentaires. Les spectres ATR de la figure II 21 montrent l'effet de l'épaisseur sur le spectre d'absorbance. Le spectre de 3 nm de HfO<sub>2</sub> montre une large bande d'absorption dont le maximum se situe à 717,4 cm<sup>-1</sup>, ce qui permet d'en déduire que le matériau se trouve dans une structure amorphe. Dès 4 nm, deux bandes d'absorption distinctes, situées à 705,8 et 767,5 cm<sup>-1</sup> indiquent que le matériau est cristallin. A partir de 5 nm, les deux bandes d'absorption dissymétriques sont identifiées à 682,7 cm<sup>-1</sup> et 775,2 cm<sup>-1</sup>. Le matériau a atteint sa configuration polycristalline stable.



**Figure II 21:** Spectres ATR en fonction de l'épaisseur de HfO<sub>2</sub> pour des films déposés à 550°C.

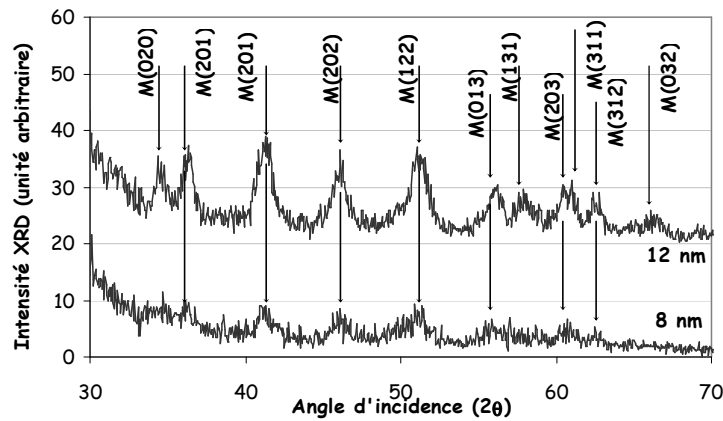
#### ☞ Résultats de diffraction

Lorsque l'épaisseur des films est suffisante, les caractéristiques physiques du HfO<sub>2</sub> sont examinées par XRD. En particulier des films de 8 nm et 12 nm d'épaisseurs sont analysés. La figure II 22 représente les diagrammes de diffraction de ces deux films en fonction de l'angle d'incidence du faisceau. Pour l'ensemble de ces spectres, les pics de diffractions ont été identifiés en fonction des indices des plans de



Miller (hkl). L'analyse de diffraction indique que le matériau se trouve dans la phase monoclinique. La comparaison des deux diagrammes met en évidence que plus l'épaisseur du film augmente, plus les pics de diffraction sont intenses.

La croissance de films épais de HfO<sub>2</sub> favorise donc la cristallisation et l'apparition de nouveaux grains. En utilisant l'équation de Scherrer (équation [II 1]), la taille des grains estimée est de l'ordre de 10 nm pour le film de 12 nm et de 7 nm pour le film de 8 nm. Cette évaluation semble indiquer que la taille des grains correspond à l'épaisseur de la couche. On suppose donc que la croissance du HfO<sub>2</sub>, jusqu'à 12 nm, est essentiellement colonnaire. Un phénomène identique est observé dans le *chapitre IV*, pour des dépôts effectués à 430°C.



**Figure II 22:** Diagrammes de diffraction X de 8 nm et 10 nm de HfO<sub>2</sub> déposé à 550°C. Le matériau se trouve, quelle que soit l'épaisseur, dans la phase monoclinique (symbolisé par M sur la figure) du HfO<sub>2</sub>.

### III.B.2. Caractérisation optique et mise en évidence de lacunes d'oxygène

#### 🔗 Analyse morphologique

Des échantillons de 3 nm et 10 nm de HfO<sub>2</sub> ont été mesurés par ellipsométrie spectroscopique standard, dans la gamme 1,5 à 6 eV. Cependant, les paramètres optiques théoriques du HfO<sub>2</sub> indiquent que son seuil d'absorption se situe près des 6 eV. Il s'est avéré que lorsque les épaisseurs sont de l'ordre de 3 nm d'épaisseur, des erreurs de mesures et la difficulté de mettre en place un modèle fiable apparaissent. Nous avons donc utilisé un ellipsomètre spectroscopique qui travaille dans les UV profond, autrement dit dans une gamme d'énergie variant de 1,5 à 10 eV (Annexe II), ce qui permet d'accéder à la valeur du seuil d'absorption  $E_g$ . La sensibilité de cette technique à la présence d'un ordre à grande distance dans les

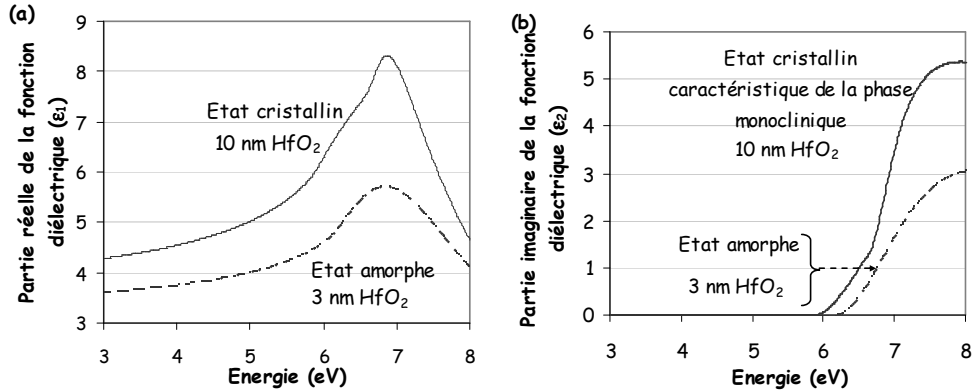
matériaux, permet d'identifier la densité électronique, l'épaisseur mais aussi l'état de cristallisation du matériau [ASP\_83]. L'analyse, qui sonde une large bande spectrale, jusqu'à 8 ou 10 eV, favorise les mesures de films de 1 à 10 nm d'épaisseur.

Cette technique de caractérisation optique utilise comme grandeur commune, l'indice de réfraction  $n'$ , le coefficient d'extinction  $k_e$  et la fonction diélectrique  $\epsilon$  (Annexe II). Les grandeurs  $n'$  et  $\epsilon$ , sont des fonctions complexes. Dans cette étude, nous utiliserons la fonction diélectrique définie par [II 5].

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad [\text{II } 5]$$

L'investigation des paramètres optiques, sur ces deux échantillons, est présentée en figure II 23. Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, obtenues grâce à l'utilisation d'un modèle de type Tauc-Lorentz (Annexe II), sont tracées en fonction de l'énergie des photons. La comparaison de la forme des spectres optiques des deux échantillons montre des différences, qui semblent fonction de leur nature cristalline [EDW\_03].

Dans la région située entre 5,6 et 7,2 eV, le spectre de l'échantillon de 3 nm de HfO<sub>2</sub> montre une augmentation lente et régulière de la fonction diélectrique  $\epsilon_1$  (figure II 23(a)). La fonction  $\epsilon_1$  de l'échantillon de 10 nm présente une augmentation plus nette. Un épaulement est identifié vers 6 eV, et définit la présence d'une structure optique.



**Figure II 23:** Fonction diélectrique du HfO<sub>2</sub> déposé à 550°C, en fonction de l'énergie des photons. Les spectres obtenus sont calculés à l'aide d'un modèle du type Tauc-Lorentz [JELL\_96]. (a) Partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1$ . (b) Partie imaginaire de la fonction diélectrique,  $\epsilon_2$ .

L'analyse de la fonction diélectrique  $\epsilon_2$  met aussi en évidence des différences de forme avec l'épaisseur (figure II 23(b)). Alors que le spectre optique de l'échantillon de 3 nm augmente régulièrement

avec l'énergie, pour une épaisseur 10 nm de HfO<sub>2</sub>, la fonction diélectrique présente des épaulements aux énergies spectrales de 6,5 eV (épaulement) et 7,5 eV. Ces ruptures de pentes sont caractéristiques de transitions optiques dans le matériau.

Les courbes indiquent aussi que la valeur du seuil d'absorption  $E_g$ , diminue quand l'épaisseur du film augmente. En effet, pour 3 nm de HfO<sub>2</sub>,  $E_g$  est mesurée égale à 6,12 eV, et pour 10 nm de HfO<sub>2</sub> elle vaut 5,86 eV.

En combinant les analyses de la fonction diélectrique et les études de diffraction effectuées précédemment, nous en déduisons que la polycristallinité et la phase sont responsables des différences de structures optiques observées [CHO\_02]. En effet, les études d'Edwards [EDW\_03] décrivent les propriétés physiques ainsi que la fonction diélectrique d'un échantillon de 10 nm de HfO<sub>2</sub>. Ces études démontrent que le matériau dans sa phase monoclinique présente un spectre optique particulier, et identique à celui obtenu pour nos échantillons. De plus, l'examen de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2$  permet d'attribuer les différents épaulements observés aux transitions optiques des transitions électroniques directes de la structure de bande du HfO<sub>2</sub>.

Grâce à l'utilisation combinée de différentes techniques (ellipsométrie, GIXRD, AR-XPS) il est possible de caractériser la structure du HfO<sub>2</sub>, même pour des films de quelques nanomètres. Il est aussi observé que le matériau est amorphe jusqu'à 3 nm d'épaisseur. Quand il atteint une épaisseur de 3,5 nm il s'organise, se cristallise et la taille des grains atteint l'épaisseur de la couche.

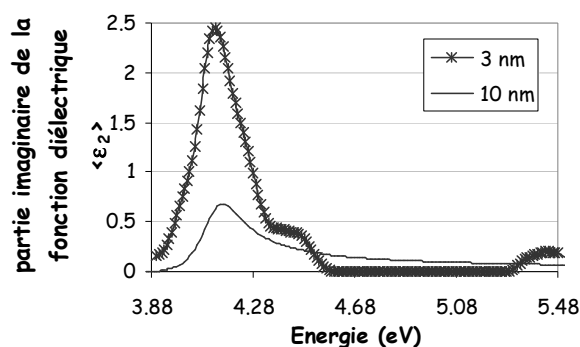
Le film HfO<sub>2</sub>, monoclinique, étudié par ellipsométrie spectroscopique présente une structure optique bien particulière, constituée de bandes de transition optique. Nous détaillerons plus en détail, dans le *chapitre IV*, les spectres et les paramètres optiques des films de HfO<sub>2</sub>. Nous reviendrons sur l'hypothèse que la forme des spectres est fortement corrélée à la phase cristalline, à la taille des grains et à la nature des défauts présents dans le film.

#### ↪ Mise en évidence des lacunes

Des études effectuées par Takeuchi et al. ont permis de démontrer, par la méthode d'ellipsométrie spectroscopique, la présence de lacunes dans les films de HfO<sub>2</sub> [TAK\_04]. La mise en évidence de ces lacunes est rendue possible grâce à l'utilisation d'un modèle d'inversion point par point de la fonction diélectrique. En effet, le modèle Tauc-Lorentz [JELL\_96], habituellement utilisé, est trop général pour simuler toutes les données de la courbe d'ellipsométrie. Cette technique point par point emploie une méthode d'inversion des données qui permet d'obtenir une pseudo fonction diélectrique  $\langle \epsilon \rangle$ . Les

différentes parties de la fonction,  $\langle \epsilon_1 \rangle$  et  $\langle \epsilon_2 \rangle$ , sont calculées par les mesures des angles ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$  à chaque énergie (Annexe II), et en utilisant l'épaisseur du film évaluée par l'utilisation du modèle Tauc-Lorentz précédent.

La courbe représentative des propriétés optiques du HfO<sub>2</sub> obtenue avec cette méthode est tracée sur la figure II 24. La technique d'inversion permet d'extraire un pic supplémentaire, localisé vers 4,2 eV, en dessous du seuil d'absorption. La comparaison des deux échantillons montre que, lorsque l'épaisseur augmente, l'intensité et l'aire du pic diminuent. En ce référant à l'étude effectuée par Takeuchi et al., il est possible d'attribuer ce pic à la présence de lacunes dans le film. Les défauts et le désordre semblent donc avoir un impact sur les propriétés optiques. Les études XPS ont démontré que les films élaborés dans cette gamme d'épaisseur sont sous-stoechiométriques. La corrélation entre les analyses XPS et d'ellipsométrie permet de déduire que le film contient des lacunes d'oxygène [SHE\_04]. En effet, la quantité de lacunes qui diminue quand l'épaisseur augmente est cohérente avec l'augmentation de la stoechiométrie.



**Figure II 24 :** Partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique  $\langle \epsilon_2 \rangle$  en fonction de l'énergie des photons. L'utilisation de la méthode d'inversion points par points met en évidence une caractéristique additionnelle dans la gamme 3,8 – 5,5 eV.

La densité de lacunes diminue avec la croissance des films probablement grâce à la cristallisation et à la stabilisation de la structure du HfO<sub>2</sub>. Cependant, il apparaît que ces défauts du cristal sont intrinsèques au matériau [ROB\_05]. Cela implique que ces lacunes seront difficiles à éliminer, même après des traitements post-dépôts [ROS\_02]. Les études de Foster et al., concernant la nature des défauts (lacunes et interstitiels) dans l'oxyde d'hafnium indiquent une plus forte probabilité d'obtenir une structure atomique contenant des lacunes d'oxygène type O<sup>+</sup> ou O<sup>2+</sup> que des lacunes du type O neutre ou O<sup>-</sup>. Ils démontrent que les espèces chargées positivement sont plus stables que les espèces neutres. Elles peuvent ainsi capturer des électrons depuis le bas de la bande de conduction. Ces défauts peuvent être générés par la croissance des films ou la méthode de dépôt [FOS\_02].

Il a été mis récemment en évidence que des traitements plasmas N<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>O pouvaient corriger, ou du moins diminuer ces lacunes [LEE\_06] [SEO\_05]. Le HfO<sub>2</sub> déposé sous plasma N<sub>2</sub>O favorise l'incorporation d'azote principalement à l'interface HfO<sub>2</sub>/Si. Cet azote va bloquer la diffusion d'oxygène pendant les recuits post-dépôts. L'analyse XPS de ces films indique aussi un décalage du spectre Hf 4f vers les hautes énergies de liaisons ce qui implique une augmentation de l'état d'oxydation du matériau [LEE\_06].

Une autre solution pour corriger les lacunes est le traitement fluor. Le fluor est introduit dans l'oxyde par implantation à travers la grille. Il semble ensuite se localiser au niveau de l'interface avec la grille et diminue les phénomènes de déplétion, en réduisant les densités d'états de charges [HOO\_01]. La diminution de ces pièges dans l'oxyde de grille est attribuée à la réduction de la quantité de lacunes du diélectrique [INO\_05].

### III.B.3. Conclusion

La croissance du HfO<sub>2</sub> semble s'effectuer par étapes successives. Dans les premières monocouches (jusqu'à 3 nm), le matériau est dans un régime de transition. Le matériau se trouve principalement dans une structure amorphe où le film est sous-stoechiométrique en oxygène. Lors de la croissance des films, la cristallisation s'effectue entre 3,5 et 4 nm d'épaisseur, dans la phase monoclinique et stable du HfO<sub>2</sub>. Celle-ci correspond à l'épaisseur du film ce qui suggère la croissance sous une forme colonnaire. En parallèle, sa stoechiométrie évolue et le film reste sous-oxydé jusqu'à 10 nm. Dans cette gamme d'épaisseur, la stoechiométrie augmente pour atteindre le rapport [O]/[Hf] de 2. Dans ce cas, le matériau est complètement structuré et polycristallin, dans la phase monoclinique.

Les analyses corrélées AR-XPS et d'ellipsométrie spectroscopique démontrent la présence des lacunes d'oxygène dans les films. Bien que ces lacunes diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur, celles-ci semblent liées à la croissance du matériau et non pas aux paramètres du dépôt. Il sera donc difficile de les supprimer. De plus, la présence de lacunes modifie le comportement capacitif de l'oxyde de grille et peut altérer les mécanismes de conduction du composant électrique. En effet, il a été mis en évidence que les défauts intrinsèques sont principalement responsables des pièges [WON\_06]. Ces défauts chargés engendrent de forts champs électriques et modifient l'écart des bandes entre le silicium et HfO<sub>2</sub>, ce qui réduit les propriétés diélectriques, comme la hauteur de barrière effective [STO\_02].

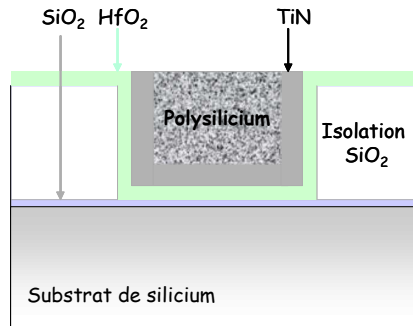
## IV. Résultats électriques

Dans ce paragraphe nous allons décrire quelques résultats électriques obtenus avec des films minces de  $\text{HfO}_2$  en terme d'EOT, de densité de courant de fuite et de constante diélectrique.

### IV.A. Etude en fonction des différentes épaisseurs de l'interface $\text{SiO}_2$

Pour compléter l'étude du  $\text{HfO}_2$  élaboré à haute température, des capacités MOS de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  ont été testées (figure II 25). Ces capacités sont composées d'une grille en TiN d'une épaisseur de 10 nm et en polysilicium (200 nm).

Les capacités  $C(V)$  sont mesurées entre 1,5 V et -1,5 V.



**Figure II 25:** Représentation schématique d'une capacité MOS pour l'intégration du  $\text{HfO}_2$ .

Nous avons vu dans le *chapitre I*, que l'objectif est de constituer un empilement d'oxyde de grille composé d'une interface de  $\text{SiO}_2$  et du film de  $\text{HfO}_2$ . Pour créer cette interface, il existe essentiellement deux méthodes : les oxydes créés par voie humide ou les oxydes thermiques (secs). Les oxydes chimiques ont présenté un grand intérêt pour les techniques ALCVD, [DAM\_05][BLI\_03'] car ils se sont avérés comme les plus compatibles avec la technique de dépôt. Nous avons donc comparé l'influence de l'oxyde thermique d'une épaisseur de 1,2 nm et des différents oxydes chimiques afin de vérifier leurs influences respectives sur les interfaces. Plus précisément, les différents oxydes testés sont :

- ☞ Un oxyde  $\text{SiO}_2$  thermique (Annexe V) de 1,2 nm qui est aminci, par voie chimique à 0,4 nm. Dans ce cas, il est primordial d'enchaîner l'amincissement et le dépôt pour éviter une recroissance de l'oxyde.
- ☞ Un oxyde  $\text{SiO}_2$  thermique de 1,2 nm aminci à 0,8 nm d'épaisseur. Comme précédemment, l'enchaînement avec le dépôt  $\text{HfO}_2$  est très important.

- ☞ Un oxyde chimique de 0,6 nm réalisé par un nettoyage de type DDC (Diluted Dynamic Clean, nettoyage dynamique en dilution) utilisant un bain d'ozone (Annexe V).

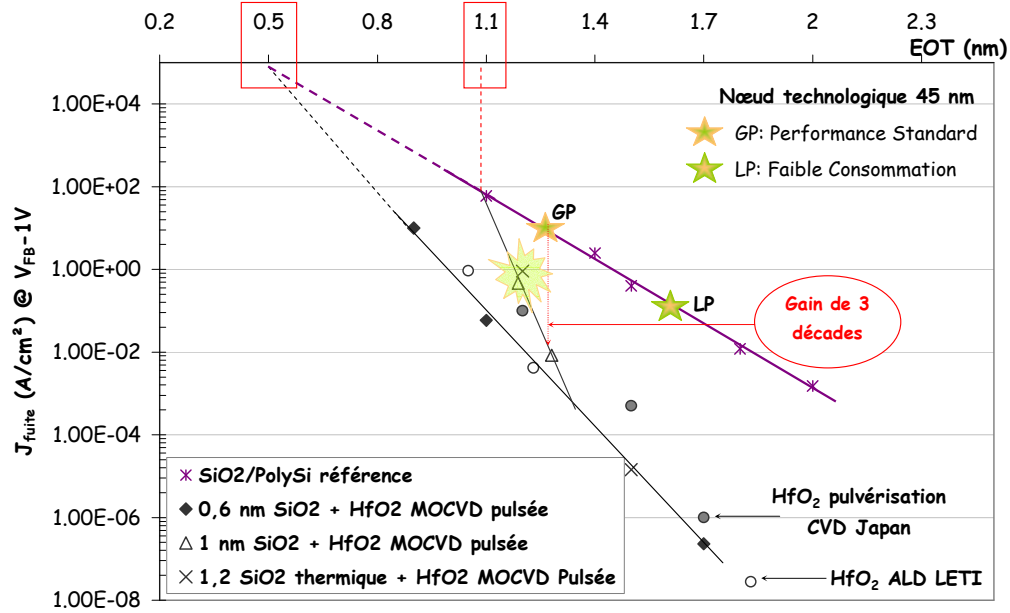
Les oxydes chimiques sont principalement élaborés par les traitements en voie humide car il est possible de contrôler très précisément leurs épaisseurs. De plus, la présence de liaisons –OH qui terminent la surface est un atout lors de la création d'interfaces avec les « high-k » [STE\_03].

Une fois l'oxyde de l'interface créé, la croissance de films de HfO<sub>2</sub> de 2 nm à 7 nm est effectuée à 550°C. L'empilement total, constitutif de l'oxyde de grille, est mesuré par ellipsométrie spectroscopique standard.

#### IV.A.1. Les mesures de densité de courants de fuite

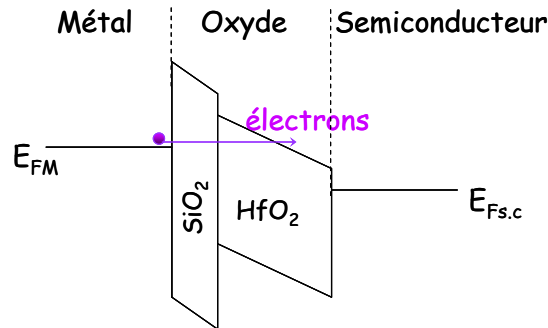
Dans le but d'obtenir les densités de courants de fuite en fonction de l'EOT, les capacités C(V) de l'empilement de l'oxyde de grille sont analysées. A l'aide d'un logiciel de simulation développé au CEA-LETI [GAR\_04], les valeurs des EOT de l'oxyde de grille sont extraites. La densité de courant de fuite,  $J_{\text{fuite}}$ , du HfO<sub>2</sub> est ensuite tracée en fonction de l'EOT, pour les différentes préparations de surfaces SiO<sub>2</sub> de départ (figure II 26). L'ensemble est comparé aux performances en courants de fuite de l'oxyde de grille SiO<sub>2</sub>. Les points de spécifications pour le nœud technologique 45 nm, soit les performances standard, « GP » (General Purpose) et « LP » (Low Power) sont aussi placés pour comparaison.

Sur cette figure, quel que soit l'oxyde de grille, les densités de courants de fuite augmentent lorsque l'EOT diminue. Nous avons représenté sur la figure les oxydes chimiques SiO<sub>2</sub> identifiés 0,5 nm et 1 nm. Nous obtenons deux courbes de performance qui sont fonction de l'oxyde d'interface. Le recoupement de chacune de ces tendances avec la figure de mérite du SiO<sub>2</sub> donne deux valeurs d'interfaces soit 0,5 nm et 1 nm. On s'aperçoit ainsi que les oxydes amincis à 0,4 nm se stabilisent généralement entre 0,5 et 0,6 nm d'épaisseur. Les oxydes amincis entre 0,8 et 1 nm de SiO<sub>2</sub> génèrent une interface estimée entre 1 et 1,1 nm.



**Figure II 26:** Densité de courants  $J_{fuite}$ , mesurée pour une tension de -1V, en fonction de l'EOT en fonction des différents oxydes  $SiO_2$  de départ. La figure de mérite du  $SiO_2$  est mise comme référence.

L'analyse de la figure II 26, permet d'extraire une tendance exponentielle des deux figures de mérite du  $HfO_2$ , caractéristique d'un courant de fuite par effet tunnel (Annexe I). Il s'agit du transport des charges à travers l'oxyde. En effet, rappelons que l'oxyde se comporte comme une barrière de potentiel pour les porteurs (les électrons). En l'absence de polarisation, cette barrière est rectangulaire. Lorsque la structure est polarisée, la tension appliquée va modifier la barrière : elle devient triangulaire (figure II 27). Les électrons peuvent alors transiter plus facilement par effet tunnel.



**Figure II 27:** Illustration de l'effet du courant tunnel sur l'empilement de l'oxyde de grille  $HfO_2/SiO_2$ . Le  $SiO_2$  subit l'effet tunnel direct, et le  $HfO_2$  l'effet tunnel du type Fowler-Nordheim.



Les résultats concernant un empilement d'oxyde de grille constitué du film de HfO<sub>2</sub> sur 1 nm de SiO<sub>2</sub> chimique et celui sur 1,2 nm de SiO<sub>2</sub> thermique, suivent la même tendance. Par exemple, pour le HfO<sub>2</sub> déposé sur 1 nm d'oxyde, une EOT de 1,2 nm est obtenue avec une densité  $J_{\text{fuite}}$  de 0,46 A/cm<sup>2</sup>. Pour HfO<sub>2</sub> déposé sur 1,2 nm d'oxyde la même EOT donne une densité  $J_{\text{fuite}}$  de l'ordre de 0,91 A/cm<sup>2</sup> (autrement dit du même ordre de grandeur). Dans les deux cas, si l'on se réfère à la figure de mérite du SiO<sub>2</sub>, pour une EOT de 1,2 nm, le gain en courant de fuite est d'au moins deux décades. Cette valeur comparée au point de spécifications « GP » du nœud technologique de 45 nm, montre un gain en courant de trois décades.

Une figure de mérite identique est aussi obtenue pour les oxydes thermiques amincis à 0,4 nm et l'oxyde de 0,6 nm élaboré chimiquement (nettoyage DDC). Ainsi les performances électriques ont été représentées directement par la courbe nommée « 0,6 nm SiO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub> MOCVD pulsée ». Il apparaît que la tenue en courant de l'empilement diélectrique semble dépend essentiellement de la qualité de l'interface.

Les résultats obtenus avec un oxyde à l'interface de 0,6 nm donne une EOT de 0,9 nm pour 2 nm de HfO<sub>2</sub>, reportant une densité de courant de l'ordre de 20 A/cm<sup>2</sup> ; ce qui représente un gain de 1,25 décades par rapport au SiO<sub>2</sub> de référence. Pour le point de spécifications « GP », le gain passe cette fois à environ 4 ordres de grandeur.

L'empilement d'oxydes de grille HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> présente des performances électriques qui favorisent la diminution du courant de fuite par rapport au SiO<sub>2</sub>. Les résultats sont aussi comparés avec l'état de l'art. Les caractéristiques (EOT,  $J_{\text{fuite}}$ ) issues du HfO<sub>2</sub> déposé au CEA-LETI par la technique ALD, ou encore par une méthode de pulvérisation [YAM\_03] indiquent que le HfO<sub>2</sub> déposé par la technique MOCVD en phase liquide pulsée sont parmi les meilleurs résultats de l'état de l'art.

Finalement, la figure II 26 met en évidence deux figures de mérite, qui sont fonction de l'interface sur laquelle le HfO<sub>2</sub> est déposé. Dans l'objectif d'une EOT inférieure ou égale à 1 nm, il existe donc une aire d'amélioration, délimitée par ces deux courbes. Ces deux tendances indiquent que les performances des composants seront limitées par l'épaisseur de l'interface SiO<sub>2</sub>.

#### IV.A.2. Mesure de la constante diélectrique

Connaissant l'épaisseur physique du HfO<sub>2</sub> et après l'évaluation de son EOT, nous avons pu estimer les valeurs des constantes diélectriques du HfO<sub>2</sub>. Le tracé de l'EOT, en fonction de l'épaisseur physique de HfO<sub>2</sub> (figure II 28), a été représenté pour les empilements composés soit d'une interface de

0,6 nm, soit d'une interface de 1 nm de SiO<sub>2</sub>. La courbe compare aussi les résultats obtenus avec de HfO<sub>2</sub> déposé par la technique ALD.

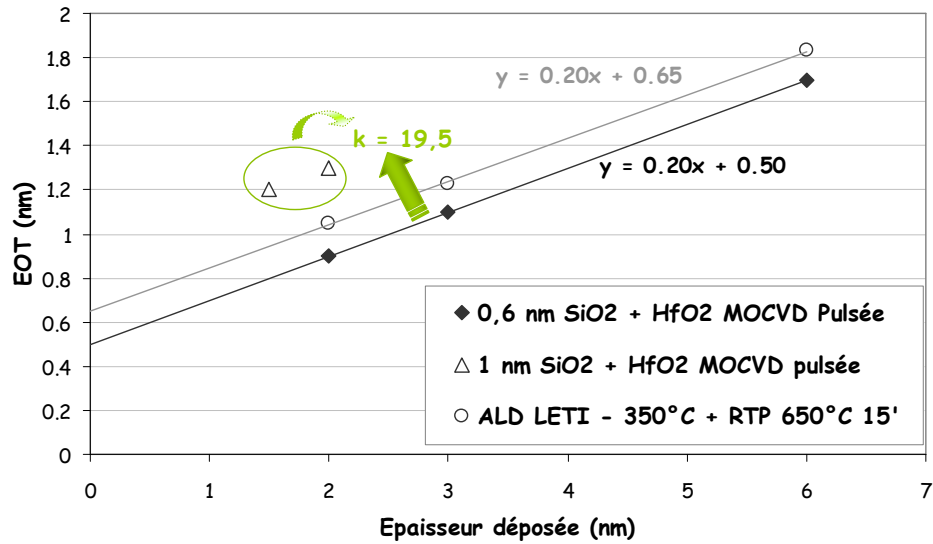
Afin de déterminer la constante diélectrique, l'équation [II 6] qui donne l'équation de l'EOT (préalablement définie dans la partie introductive) est utilisée :

$$EOT = \frac{k_{SiO_2}}{k_{HfO_2}} \cdot t_{HfO_2} + t_{SiO_2} \quad [II\ 6]$$

En supposant que  $k_{SiO_2} = 3,9$ , la valeur de la constante diélectrique du HfO<sub>2</sub> est donc évaluée grâce à la pente de la droite. Le calcul ainsi effectué permet de déduire une constante diélectrique de l'ordre de 19,5. L'équation [II 7] donne aussi l'accès à l'épaisseur de l'interface. Pour la croissance du HfO<sub>2</sub> sur 0,6 nm de SiO<sub>2</sub>, l'épaisseur d'interface est évaluée à 0,5 nm et pour celle de 1 nm de SiO<sub>2</sub>, l'épaisseur d'interface est estimée à 0,9 nm.

Les valeurs des constantes diélectriques sont, dans tous les cas, en accord avec les valeurs obtenues dans la littérature [WIL\_01]. Dans les paragraphes précédents, nous avons vu que le matériau se trouve dans la phase monoclinique du HfO<sub>2</sub>. Or, les calculs « *Ab-initio* » de Zhao et Vanderbilt, mettent en évidence une constante diélectrique de 16 pour la phase monoclinique [ZHA\_02], l'étude réalisée par Hong mène à une constante diélectrique dans la gamme [13-16] pour le HfO<sub>2</sub> monoclinique [HON\_04]. Il est probable que les courants de fuite lors des mesures C(V) (faibles dans notre cas) soient responsables des différences observées.

En conséquence, en se référant aux critères requis par l'ITRS pour 2007, c'est-à-dire une EOT de 1,2 nm avec un courant de fuite de 78 A/cm<sup>2</sup>, le HfO<sub>2</sub> déposé par MOCVD à 550°C, avec un k de 19,5 présente des propriétés encourageantes. Cependant, l'ITRS est établi pour un empilement d'oxyde de grille qui subit l'intégration complète. Il est donc nécessaire de vérifier si cet empilement est stable face à des traitements thermiques. Nous allons donc examiner, dans le paragraphe suivant l'impact du recuit dit « spike » à 1050°C, sur les performances électriques de l'oxyde de grille. Ce recuit est utilisé lors des étapes d'intégration des MOSFETs dans le but d'activer les dopants des sources et drains.



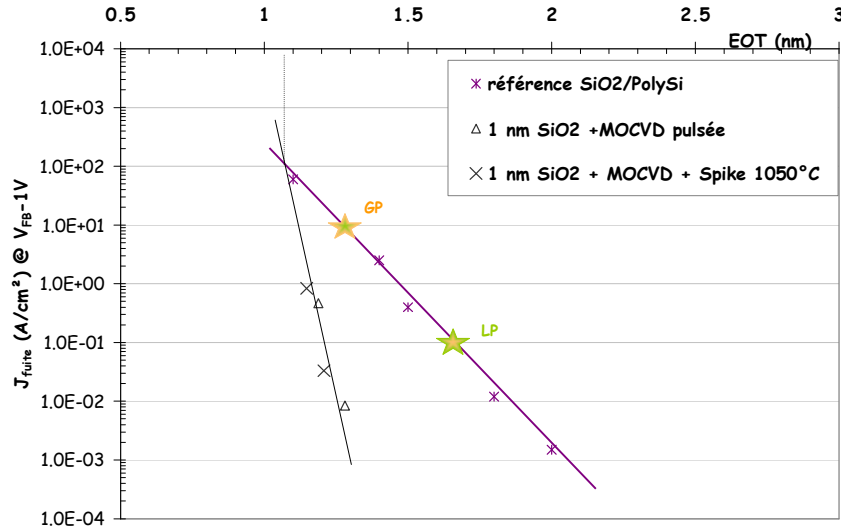
**Figure II 28:** EOT en fonction de l'épaisseur physique du HfO<sub>2</sub> déposé par la technique MOCVD en phase liquide pulsée à une température de 550°C. Les résultats ALD (dépôt CVD en couche atomique) après le dépôt à 350°C et le recuit RTP (Rapid Thermal Annealing) à 650°C durant 15 minutes, sont mis en comparaison.

#### IV.B. Impact du recuit

L'introduction des « high-k » dans les technologies MOSFETs, impose aux matériaux des contraintes thermiques qui ne doivent pas modifier les propriétés physiques obtenues (par exemple la stabilité des interfaces, phases inchangées). Suivant les applications, les traitements thermiques peuvent être supérieurs à 800°C. Il faut donc que les propriétés physiques et électriques du matériau soient conservées.

Lors de l'intégration du HfO<sub>2</sub> dans les capacités, nous avons testé le recuit « spike » à une température de 1050°C. Les mesures de densité de courant de fuite en fonction de l'EOT sont tracées sur la figure II 29, pour un empilement constitué d'une interface SiO<sub>2</sub> de 1 nm.

Les résultats obtenus après recuits « spike » donne la même figure de mérite que celle sans recuit. Autrement dit, le recuit ne dégrade pas les performances électriques. De plus, la mesure de la constante diélectrique donne le même résultat que sur la figure II 28, c'est-à-dire que la constante diélectrique est de l'ordre de 19,5 et l'interface SiO<sub>2</sub> est constante, de l'ordre de 1 nm. Enfin, le matériau dans sa structure monoclinique conserve sa phase après recuit. On en déduit que le matériau est stable après le recuit « spike ».



**Figure II 29:** Densité de courants  $J_{fuite}$  en fonction de l'EOT. L'effet du recuit « spike » à 1050°C est comparé avec les films de HfO<sub>2</sub> non recuits. La courbe de performance du SiO<sub>2</sub> est mise comme référence.

#### IV.C. Conclusion

Les analyses électriques en termes d'EOT, de densité de courant et de constante diélectrique, donne des résultats comparables à ceux trouvés dans la littérature. En effet, une constante diélectrique de 19,5 a été mesurée. La figure de mérite de l'empilement HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> a mis en évidence une aire d'amélioration pour atteindre une valeur d'EOT inférieure à 1 nm. Cette aire sera limitée par l'épaisseur de l'interface SiO<sub>2</sub> élaborée avant la croissance du HfO<sub>2</sub>. De plus, nous avons vu que le recuit « spike » n'affecte pas cette interface. Ainsi, en se référant au point de spécification « GP » pour le nœud technologique de 45 nm, le couple (EOT,  $J_{fuite}$ ) est évalué à 1,35 nm et  $5.10^{-03}$  A/cm² pour le HfO<sub>2</sub> déposé par la technique MOCVD pulsée en phase liquide avec une interface de 1 nm de SiO<sub>2</sub>, soit un gain en courant de fuite de 4 ordres de grandeur.

### V. Conclusion du Chapitre II

Les premières couches de HfO<sub>2</sub> déposées par la technique MOCVD en phase liquide pulsée, ont été élaborées à une température de 550°C. Les films ainsi créés dans une gamme d'épaisseur variant de 1,5 à 20 nm présentent deux types de structure :

- ✎ Pour les films d'une épaisseur inférieure à 3 nm, le matériau est amorphe. Son énergie de bande interdite, évaluée par ellipsométrie spectroscopique dans les UV profonds, indique une valeur  $E_g$  de 6,12 eV, plus élevée que la valeur théorique du  $\text{HfO}_2$  ( $E_g = 5,62$  eV). Cette étude, couplée avec la technique XPS, indique que le matériau est sous-stoechiométrique ( $[\text{O}]/[\text{Hf}] = 1,6$ ) et comprend des lacunes en oxygène.
- ✎ A partir de 3,5 nm d'épaisseur, le matériau présente une structure polycristalline, dans la phase monoclinique. Pour des couches d'une épaisseur inférieure à 10 nm, le film reste sous-stoechiométrique ( $[\text{O}]/[\text{Hf}] \sim 1,7$ ) et les lacunes sont toujours présentes bien que leurs quantités diminuent quand l'épaisseur augmente. Au-delà de 10 nm d'épaisseur, le matériau devient stoechiométrique.

L'analyse de l'interface  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  indique que l'interface est abrupte, sans interdiffusion des espèces Hf ou Si. Autrement dit, la qualité de l'oxyde piédestal est conservée. Ce résultat a aussi été confirmé par les analyses électriques qui montrent que l'oxyde  $\text{SiO}_2$  reste intègre lors du dépôt et du recuit « spike » à 1050°C. En effet, une EOT de 1,1 nm avec une densité de courant de fuite de 0,84 A/cm<sup>2</sup> a été mesurée, avec une constante diélectrique évaluée à 19,5. Ces résultats sont en accord avec les critères requis par l'ITRS pour 2007, pour les applications « haute performance ».

En conclusion, le point de procédé mis en place à 550°C, qui utilise une faible fréquence d'injection (0,2 Hz), est établi comme notre procédé de référence en terme de stabilité de la phase, de reproductibilité des dépôts et de performances électriques. Dans la suite de l'étude, ces résultats seront utilisés comme référence pour comparer les performances du matériau. Dans les chapitres suivants, les propriétés du  $\text{HfO}_2$  élaboré à plus basse température (430°C) sont examinées. En particulier, les effets des paramètres de dépôts seront identifiés ainsi que l'impact des défauts dans la structure. Enfin, nous verrons que les phases cristallines du  $\text{HfO}_2$  influencent la valeur de la constante diélectrique du matériau, ainsi que les densités de courant de fuite.

## Références du Chapitre II:

- ~~~~~ A ~~~~~
- [APP\_77]: B.R Appleton, G. Foti - "Ion Beam Handbook for Material Analysis" – Edited by J.W Mayer, E. Rimini (Academic, New york) - p.42,43 (1977).
- [ASP\_83]: D.E Aspnes, R.F Potter, S.S So -“Optical Characterization Techniques for the semiconductor Industry” - SPIE Proceedings- 452, 60 (1983).
- ~~~~~ B ~~~~~
- [BAI\_04]: H.S Baik, M. Kim, G.S Park, S.A Song, M. Varela, A. Franceschetti, S.T Pantelides, S.J Pennycook – “Interface structure and non-stoichiometric in HfO<sub>2</sub> dielectrics” –Applied Physics Letters – 85, 4 (2004).
- [BAR\_04]: N. Barrett, O. Renault, J.F Damlencourt, F. Martin – “Thermal stability of the HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> interface for sub-0.1  $\mu$ m complementary metal-oxide-semiconductor gate oxide stacks: A valence band and quantitative core-level study by soft x-ray photoelectron spectroscopy” – Journal of Applied Physics – 96 (11), 6362-6369 (2004).
- [BEN\_03]: J. Bennett, C. Gondran, C. Spartks, P.Y Hung, A. Hou – “SIMS depth profiling of advanced gate dielectric materials“ – Applied Surface Science – 203-204, 409 (2003).
- [BEN\_90]: W. Bensch, W. Bergholz – “An FT-IR study of silicon dioxides for VLSI microelectronics“ – Semiconductor Science and Technology – 5, 421 (1990).
- [BLI\_03] : D. Blin, N. Rochat, G. Rolland, P. Holliger, F. Martin, J.F Damlencourt, T. Lardin, P. Besson, S. Haukka, M.N Semeria – “Analytical characterization of process parameter influence of atomic layer deposition HfO<sub>2</sub> thin films” – ECS, ALTECH (2003).
- [BLI\_03'] : Delphine Blin – Thèse : “Croissance et propriétés de films minces de HfO<sub>2</sub> déposés par Atomic Layer Deposition pour des applications microélectroniques” - Université Montpellier II – Sciences et Techniques du Languedoc - (2003).
- [BUS\_01] : B.W Busch, J. Kwo, M. Hong, J.P Mannaerts, B.J Sapjeta, W.H Schulte, E. Garfunkel, T. Gustafsson – “Interface reactions of high-k Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gate oxides with Si” -Applied Physics Letters – 79, 2447 (2001).
- ~~~~~ C ~~~~~
- [CHO\_02]: Y.J Cho, N.V Nguyen, C.A Richter, J.R Ehrstein, B.H Lee, J.C Lee –“Spectroscopic ellipsometry of high-k dielectric HfO<sub>2</sub> films and high temperature annealing effects on their optical properties”- Applied Physics Letters, 80, 7 (2002).
- [COS\_01]: V. Cosnier, M. Olivier, G. Theret, B. Andre – “HfO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> interface in PVD coatings” – Journal of Vacuum Science and Technology A – 19, 5 – (2001).

D

- [DAM\_05]: J.F Damlencourt, F. Bedu, O. Renault, F. Martin, M.N Séméria, T. Billon – "surface treatment for the atomic layer deposition of HfO<sub>2</sub> on silicon" - Applied Physics Letters – 86,1 (2005).
- [DUR\_04]: Christophe Durand – Thèse: "Elaboration par PE-MOCVD à injection de couches minces d'oxydes d'Yttrium pour les applications en microélectronique avancée" - Université Joseph Fourier – Grenoble I - (2004).

E

- [EDW\_03]: N.V. Edwards – "Status and prospects for VUV Ellipsometry (Applied to high K and low K materials)- Characterization and Metrology for ULSI Technology, 2003 proceeding, p 723 (2003).

F

- [FOS\_02]: A.S Foster, F. Lopez Gejo, A.L Shluger, R.M Nieminen, Physical Review B, 65, 174117 (2002).
- [FUJ\_05]: S. Fujii, N. Miyata, S. Migita, T. Horikawa, A. Toriumi – "Nano-meter scale crystallization of thin HfO<sub>2</sub> films studied by HF-chemical etching - Applied Physics Letters – 86, 212907 (2005).

G

- [GAR\_04]: Xavier Garros - thèse: "Caractérisation et modélisation de l'oxyde d'hafnium comme alternative à la silice pour les futures technologies CMOS submicroniques" – Université de Provence, Aix Marseille I (2004).
- [GAR\_02]: X. Garros, C. Leroux, J.L Autran – "An efficient model for accurate capacitance-voltage characterization of high-k gate dielectric using a mercury probe" - Electrochemical and Solid State Letter - 5 (3) F4-F6 (2002).
- [GRE\_01]: M.L. Green, E.P Gusev, R. Degraeve, E.L. Garfunkel – "Ultrathin (<4 nm) SiO<sub>2</sub> and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: understanding the processing, structure, and physical and electrical limits" – Journal of Applied Physics –90, 5 (2001).
- [GRO\_67]: A.S Grove - "Physic and technology of semiconductor devices" – Edited by J. Wiley and sons – New York (1967).
- [GUI\_01]: M.J Guittet, J.P Crocombette, M. Gautier-Soyer – "Bonding and XPS chemical shifts in ZrSiO<sub>4</sub> versus SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>: Charge transfer and electrostatic effect" – Physical Review B – 63, 125117 (2001).

H

- [HAN\_79]: Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy – Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics division, Eden Prairie (1979).
- [HAN\_69]: Handbook of chemistry and physics – 49<sup>th</sup> edition – Editor R.C Weast, published by "The Chemical Rubber and Co." – 1968-1869.
- [HIM\_88]: F.J Himpsel, F.R Mc Feely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A Yarmoff and G. Hollinger– "Microscopic structure of the SiO<sub>2</sub>/Si interface"– Physical review B –38, 9 (1988).
- [HOL\_02]: P. Holliger, F. Laugier, J.C. Dupuy, Surface and Interface Analysis, 34, 472-476 (2002).

[HON\_04]: J.H Hong, T.H Moon, J.M Myoung – “Microstructure and characteristics of the HfO<sub>2</sub> dielectric layers grown by metalorganic molecular beam epitaxy” – Microelectronic Engineering – 75, 3 (2004).

[HOO\_01]: T.B Hook, E. Adler, F. Guarin, J. Lukaitis, N Rovedo and K. Schrufer – “The effects of fluorine on parametrics reliability in a 0.18  $\mu$ m 3.5/6.8 nm dual gate oxide CMOS technology” – IEEE, Transactions on Electron Devices – 48, 7 (2001).

I

[INO\_05]: M. Inoue, S.Tsujikawa, M. Mizutani, K. Nomura, T. Hayashi, K. Shiga, J. Yugami, J. Tsuchimoto, Y. Ohno, M. Yoneda – “Fluorine incorporation into HfSiON dielectric on reliability for poly-Si gate pFET” – Electron Devices Meeting, IEDM Technical Digest, IEEE International – 413-416 (2005).

[IRE\_2001]: E.A Irene – “Ultra-thin SiO<sub>2</sub> film studies: index, thickness, roughness and the initial oxidation regime” - Solid State Electronic – 45, 1207-1217 (2001).

J

[JCPDS]: fiche JCPDS : International centre for diffraction data , N° 34-0104 (2001).

[JELL\_96]: Jellison, Modine – “Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region“ - Applied Physic Letters – 69 (3), 371-373 (1996).

K

[KAT\_02]: H. Kato, T. Nango, T. Miyagawa, T. Katagiti, K.S Seol, Y. Ohki – “Plasma-enhanced chemical vapor deposition and characterization of high-permittivity hafnium and zirconium silicate films” – Journal of Applied Physics – 92, 1106 (2002).

[KOY\_05]: M. Koyama, Y. Kamimuta, M. Koike, T. Ino, A. Nishiyama – “Cubic-HfN formation in Hf-based high-k dielectrics with N incorporation and its impact on electrical properties of films” – Japanese Journal of Applied Physics – 44, 4B, 2311 (2005).

L

[LEE\_06]: Y. Lee, S. Kim, J. Koo, I. Kim, J. Choi, H. Jeon, Y. Won – “effect of nitrogen incorporation in HfO<sub>2</sub> films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition” – Journal of the Electrochemical Society – 153 (4), G353-G357 (2006).

[LAN\_04]: P. Lange – “Evidence for disorder-induced vibrational mode coupling in thin amorphous SiO<sub>2</sub> films” - Journal of Applied Physics – 66(1), 201 (1989).

[LHO\_04]: Sandrine Lhostis – Thèse: “Synthèse et caractérisation de couches minces de SrTiO<sub>3</sub> par MOCVD à injection en vue de ses applications en microélectronique” – Institut National Polytechnique de Grenoble – (2004).

M

[MAR\_95]: C. Martinet, R.A.B Devine – “Analysis of the vibrational mode spectra of amorphous SiO<sub>2</sub> films” – Journal of Applied Physics – 77, 9 (1995).



- [MAU\_06]: C. Maunoury, K. Dabertrand, E. Martinez, M. Saadoune, D. Lafond, F. Pierre, S. Lhostis, P. Bailey, T.C.Q Noakes, D. Jalabert – “Chemical interface analysis of as grown HfO<sub>2</sub> ultrathin films with thermal SiO<sub>2</sub>” – Soumise dans le Journal of Applied Physics – juillet 2006.
- [McD\_64]: N.T Mc Devitt, W.L. Baun – “Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency regions (700-240 cm<sup>-1</sup>)” - Spectrochimica Acta - 20 799 (1964).
- [MOO\_01]: D.W Moon, H.I Lee, K.J Kim, T. Nishimura, Y. Kido – « Estimation of the electronic straggling using delta-doped multilayers » - Nuclear Instruments and Methods in physics Research B – 183, 10-15 (2001).
- [MOR\_01]: Y. Morisaki, Y. Sugita, K. Irino, T. Aoyama – “Effects of interface layer on HfO<sub>2</sub> gate dielectrics” – Tokyo Internatinal Workshop on Gate Insulator – 7,23 (2001).

P

- [PAR\_02]: B.K Park, J Park, M Cho, C.S Hwang – “Interfacial reaction between chemically vapor-deposited HfO<sub>2</sub> thin films and HF-cleaned Si substrate during film growth and postannealing” – Applied Physics Letters - 80, 13 (2002).

R

- [REN\_02]: O. Renault, D Samour, J.F Damlencourt, D Blin, F Martin, S Marthon, N.T Barrett, P. Besson - “HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> interface chemistry studied by synchrotron radiation X-ray Photoelectron Spectroscopy” –Applied Physics Letters – 81, 19 (2002).
- [ROB\_05]: J. Roberston – “Interface and defects of highk oxides on silicon” - Solid State Electronics 49, 283 (2005).
- [ROC\_02] : N. Rochat, A. Chabli, F. Bertin, M. Olivier, C. Vergnaud, P. Mur – ”Attenuated total reflection spectroscopy for infrared analysis of thin layers on a semiconductor substrate” – Journal of Applied Physics – 91, 8 (2002).
- [ROS\_02]: J.Y Rosaye, N. Kurumado, M. Sakashita, H. Ikeda, A. Sakai, P. Mialhe, J.P Charles, S. Zaima, Y. Yasuda, Y. Watanabe – “Characterization of defect traps in SiO<sub>2</sub> thin films influence of temperature defects “ - Microelectronics Journal, 33, 429 (2002).

S

- [SCH\_02]: J. Schaeffer, N.V Edwards, R. Liu, D. Roa, B. Hradsky, R. Gregory, J. Kulik, E. Duda, L. Contreras, J. Christiansen, S. Zollner, P. tobin, B.Y Nguyen, R. Nieh, M. Ramon, R. Rao, R. Hedge, R. Rai, J. Baker, S. Voight – “HfO<sub>2</sub> gate dielectrics deposited via tetrakis diethylamino hafnium” – Journal of the Electrochemical Society – 150 (4), F67-F74 (2003).
- [SEO\_05] : N.J Seong, S.G Yoon, S.J Yeom, H.K Woo, D.S Kil, J.S Roh, H.C Sohn – “Effect of nitrogen incorporation on improvement of leakage properties in high-k capacitors treated by N<sub>2</sub>-plasma” – Applied Physics Letters – 87, 132903 (2005).
- [SHE\_04]: C. Shen, M.F Li, X.P Wang, H.Y Yu, Y.P Feng, A.T.L Lim, Y.C Yeo, D.S.H Chan, D.L Kwong – “Negative U traps in HfO<sub>2</sub> gate dielectrics and frequency dependence of dynamic BTI in MOSFETs” – IEDM 04-733, IEEE (2004).

[STE\_03]: A. Stesmans, V.V Afanas'ev – “Si dangling-bond-type defect at the interface of (100)Si with ultrathin HfO<sub>2</sub>” – Applied Physics Letters – 82, 23 (2003).

[STO\_02]: A.M Stoneham – “Why model high-k dielectrics”- Journal of Non-Crystalline Solids, 303, 114-122 (2002).

~~~~~ T ~~~~~

[TAK_04] H.Takeuchi, H. Daewon, Tsu-Jae King –“Observation of bulk HfO₂ defects by spectroscopic ellipsometry” - Journal of Vacuum Science and Technology A 22(4), 1337 (2004).

[TAN_05]: R. Tan, Y. Azuma, I. Kojima – “Influence of thickness of Hf buffer layer on the interfacial structures of sputtered HfO₂ on SiO₂/Si” – Applied Surface Science – 244, 21-25 (2005).

[TER_05]: A.R. Teren, R. Thomas, J. He, P. Ehrart – “Comparison of precursors for pulsed metal-organic chemical vapor deposition of HfO₂ high-K dielectric thin films” –Thin Solid Films – 478, 206-217 (2005).

~~~~~ W ~~~~~

[WIL\_03]: P.A Williams, A.C Jones, N.L Tobin, P.R Chalker, S. Taylor, P.A Marshall, J.F Bickley, L.M Davies, G.W Critchlow - “Growth of Hafnium dioxide thin films by liquid-injection MOCVD using Alkylamide and Hydroxylamide precursors” – Chemical Vapor Deposition - 9, 6, 309-314 (2003).

[WIL\_02]: P.A Williams, J.L Roberts, A.C Jones, P.R Chalker, N.L Tobin, J.F Bickley, H.O Davies, L.M Smith and T.J Leedham – “Novel mononuclear alkoxyde precursors for the MOCVD of ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> thin films” – Chemical Vapor Deposition – 8, 4 (2002).

[WIL\_01]: G.D Wilk, R.M Wallace, J.M Anthony - “High-k gate dielectrics: current status and materials properties considerations” – Journal of applied Physics – Vol. 89, N° 10 (2001).

[WON\_06]: H. Wong, B. Sen, V. Filip, M.C Poon – “Material properties on interfacial silicate layer and its influence on the electrical characteristics of MOS devices using hafnia as the gate dielectric - Thin Solid Films, 504, 192 (2006).

~~~~~ Y ~~~~~

[YAM_03] K. Yamamoto, S. Hayashi, M. Asai, S. Horii, H. Miya – “Impact of Hf Metal predeposition on the properties of HfO₂ grown by physical and chemical vapor deposition” – Japanese Journal of Applied Physics – 42, 1835-1839 (2003).

~~~~~ Z ~~~~~

[ZHA\_02]: X. Zhao, D. Vanderbilt – “First-principles study of structural, vibrational, and lattice dielectric properties of hafnium oxide” –Physical Review B – Vol.65, 233106 (2002).



## ***CHAPITRE III***

### ***Influence des paramètres de procédés sur la croissance du $\text{HfO}_2$***

## **SOMMAIRE**

### **I. Influence de la fréquence d'injection**

- I.A. Analyse de la vitesse de croissance
- I.B. Effet de la fréquence sur l'incorporation du carbone dans les films
- I.C. Caractérisations des films
  - I.C.1. Caractérisations physiques des films
  - I.C.2. Caractérisations électriques par la technique de la goutte de mercure
- I.D. Conclusions sur l'effet de la fréquence d'injection

### **II. Effet du flux d'oxygène**

- II.A. Analyses de la vitesse de croissance
- II.B. Effet du flux d'oxygène sur l'incorporation du carbone dans les films
- II.C. Caractérisations des films déposés sous différents flux d'oxygène
  - II.C.1. Analyse sur le seuil de cristallisation
  - II.C.2. Caractérisation et identification des phases par la technique XRD
- II.D. Effet du flux d'oxygène sur la stoechiométrie
  - II.D.1. Résultats XPS
  - II.D.2. Ellipsométrie spectroscopique
- II.E. Conclusion sur l'effet du flux d'oxygène

### **III. Conclusion du Chapitre III**

### **Références du Chapitre III**

Nous avons démontré que la croissance de  $\text{HfO}_2$ , par la technique MOCVD liquide à injection pulsée, à une température de  $550^\circ\text{C}$  favorisait la croissance d'un matériau polycristallin et monoclinique. Ce matériau présente des propriétés stables, tant au niveau de la morphologie des films qu'en ce qui concerne les performances électriques.

Dans la littérature, de nombreux articles ont été publiés sur les propriétés physiques et électriques des couches de  $\text{HfO}_2$  [SON\_06][SCA\_04][LEE\_02][AAR\_01]. Plus particulièrement, Zhao et Vanderbilt ont démontré la dépendance de la réponse diélectrique (comme la constante diélectrique) en fonction de l'état cristallin. D'après leurs calculs Ab-Initio, la phase monoclinique donnerait une constante diélectrique de l'ordre de 16, la phase cubique une constante diélectrique de l'ordre de 29 et la phase tétragonale, une constante  $k$  de 70. Dans l'état de l'art actuel, aucune information n'a été reportée sur la phase orthorhombique. Cependant, il apparaît que la forme de la structure orthorhombique est très proche de la structure tétragonale (Annexe VI).

La constante diélectrique du  $\text{HfO}_2$  dépend donc de l'état cristallin du diélectrique. Notre objectif est donc l'élaboration du  $\text{HfO}_2$  dans ses autres phases, afin d'obtenir une constante  $k$  plus élevée. En effet, il est envisageable de modifier la structure du matériau en changeant les paramètres de dépôt. Cependant, sachant que les propriétés des films sont stables à  $550^\circ\text{C}$ , nous nous sommes intéressés à la croissance à plus basse température, en particulier à  $430^\circ\text{C}$ . Pour cette température de croissance, nous verrons que la structure cristalline du  $\text{HfO}_2$  dépend fortement des paramètres de dépôt.

## **I. Influence de la fréquence d'injection**

### **I.A. Analyse de la vitesse de croissance**

Le diélectrique  $\text{HfO}_2$  a été déposé à  $430^\circ\text{C}$  selon différentes fréquences d'injection du précurseur. Les fréquences étudiées sont 0,2 Hz, 0,5 Hz et 1 Hz, c'est-à-dire une impulsion toutes les 5, 2 et 1 secondes. Une fois ces dépôts effectués, les épaisseurs des films sont mesurées par ellipsométrie spectroscopique dans les UV. Les vitesses de croissance sont ensuite calculées en utilisant les relations suivantes :

le temps de dépôt,  $t_d$  correspond à :

$$t_d = \frac{n_p}{f} \quad [\text{III } 1]$$

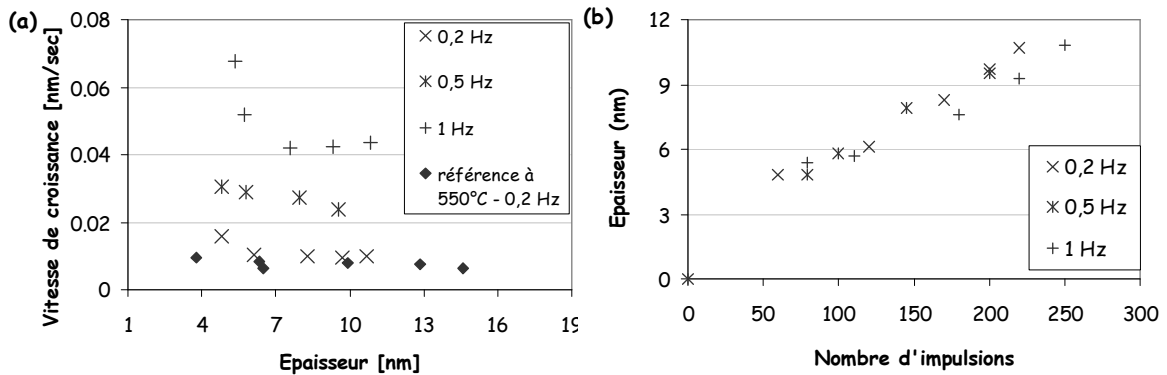
avec  $n_p$  le nombre d'impulsions et  $f$ , la fréquence d'injection.

Au final, en utilisant l'épaisseur du film,  $e_{\text{HfO}_2}$ , la vitesse de croissance,  $v_{\text{HfO}_2}$  en nm/sec, est exprimée par la relation [III 2] :

$$v_{\text{HfO}_2} = \frac{e_{\text{HfO}_2} \cdot f}{n_p} \quad \text{[III 2]}$$

L'effet de la fréquence d'injection est représenté sur la figure III 1. Plus précisément, la vitesse de croissance instantanée est tracée en fonction de l'épaisseur (figure III 1(a)), ainsi que l'épaisseur en fonction du nombre d'impulsions (figure III 1(b)). La vitesse de croissance de films de  $\text{HfO}_2$ , déposés à  $550^\circ\text{C}$ , pour une fréquence de 0,2 Hz, est représentée comme référence.

La figure III 1(a) indique que la vitesse de croissance instantanée diminue quand le nombre d'impulsions augmente<sup>§</sup>. Ce phénomène est principalement identifiable pour une fréquence d'injection de 1 Hz. Une diminution rapide de la vitesse de croissance est observée pour les 100 premières impulsions. Au delà, la vitesse de dépôt se stabilise. En parallèle, l'épaisseur finale obtenue ne dépend pas de la fréquence d'injection (figure III 1(b)). Cela implique que, quelle que soit la fréquence utilisée, la quantité de précurseur introduit dans le réacteur reste la même, et que la vitesse de croissance moyenne du matériau est indépendante de la fréquence.



**Figure III 1:** (a) Vitesse de croissance du  $\text{HfO}_2$  en fonction du nombre d'impulsions, pour des films déposés à  $430^\circ\text{C}$ . Les fréquences d'injection, à 0,2, 0,5 et 1 Hz sont comparées. La vitesse de croissance à  $550^\circ\text{C}$ , à une fréquence de 0,2 Hz est tracée comme référence. (b) Epaisseurs mesurées à  $430^\circ\text{C}$ , en fonction du nombre d'impulsions, pour les trois fréquences testées.

<sup>§</sup> Les échantillons ont été élaborés pour des épaisseurs supérieures à 3 nm. En dessous de cette épaisseur, l'ellipsomètre spectroscopique utilisée dans une gamme d'énergie variant de 1,5 à 6 eV, n'a pu permettre l'utilisation d'un modèle fiable pour estimer l'épaisseur des films.

Les différences de vitesse de croissance (instantanée), mesurées en fonction de la fréquence, montre que plus l'injection est rapide, plus vite le film croît. Cet effet, indique que la MOCVD pulsée permet, par la modulation de la fréquence, de déposer la même épaisseur en moins de temps, et sans modifier les autres paramètres de l'équipement. En effet, dans la MOCVD classique l'augmentation des vitesses de croissance passe généralement par la modification des flux, ce qui peut donner lieu à des épaisseurs différentes.

Cependant, les différences de vitesses instantanées, en particulier lors des premières impulsions peuvent influencer la structure du matériau :

- ☞ Lorsque la fréquence d'injection est élevée, les espèces (atomes et molécules du précurseur) qui doivent réagir avec la surface sont plus nombreuses que dans le cas d'une fréquence d'injection faible. A basse fréquence, grâce à la plus faible quantité d'espèces réactives, la diminution de la vitesse de croissance peut être attribuée à l'amélioration de la cinétique des réactions de désorption, des groupements carbonés du précurseur, en concurrence avec les réactions d'adsorption [MUS\_03]. Nous verrons, dans le paragraphe suivant l'effet de la fréquence sur l'incorporation du carbone dans les couches, en particulier au niveau de l'interface  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ .
- ☞ Lors des premières impulsions, le changement de fréquence d'injection va aussi influencer l'organisation et la structure du matériau. Ainsi, dans les premières monocouches la structure est globalement amorphe, sa vitesse de croissance est plus élevée, ce qui va réduire l'efficacité des mécanismes d'adsorption et de désorption du précurseur sur la surface  $\text{SiO}_2$  de départ.

## I.B. Effet de la fréquence sur l'incorporation du carbone dans les films

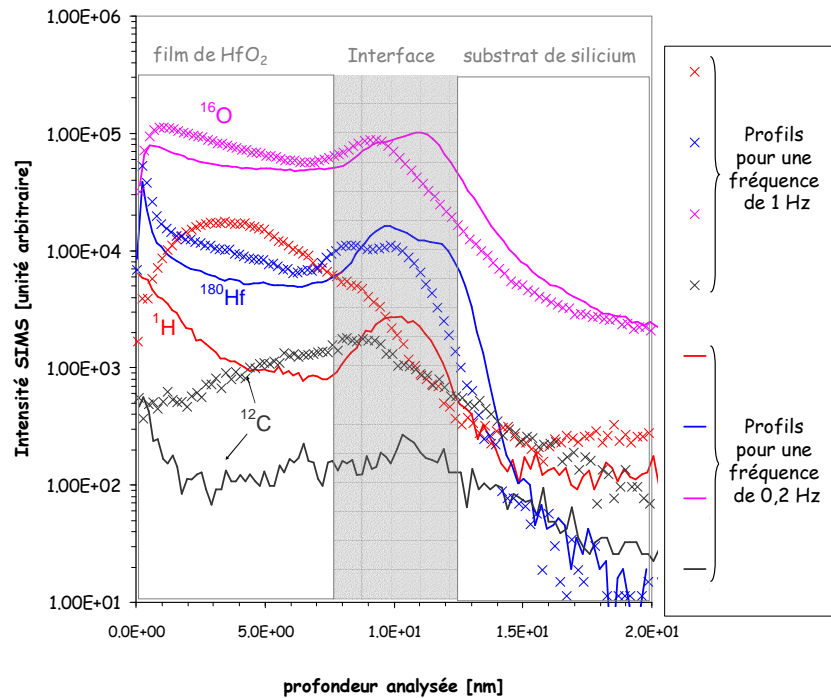
Nous avons vu mis en évidence des réactions d'adsorption dominantes par rapport à la vitesse de désorption. Pour une fréquence de 1 Hz, comme la vitesse de croissance instantanée est élevée, on s'attend donc à ce qu'une plus grande concentration des fragments de molécules organiques du précurseur soit présente dans les films. Ces fragments n'ayant pas pu être volatilisés du fait de la rapidité de la croissance.

Les profils SIMS concernent deux échantillons de 10 nm d'épaisseur, l'un déposé à une fréquence d'injection de 1 Hz, l'autre à une fréquence de 0,2 Hz. Les éléments suivis sont l'hafnium, l'oxygène, le silicium, l'hydrogène et le carbone. Les résultats SIMS sont représentés sur la figure III 2. En outre, afin de clarifier l'illustration, les profils du silicium n'ont pas été tracés.

Le film de  $\text{HfO}_2$  (de 0 à 10 nm) est tout d'abord analysé. Les profils de l'oxygène et de l'hafnium sont constants, et lorsqu'ils approchent de l'interface  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ , leurs intensités augmentent. Ce



phénomène est lié au changement de la vitesse de pulvérisation du faisceau utilisé en SIMS lors du changement de matrice. Le faisceau amplifie le signal des éléments analysés lors du passage aux interfaces et donne l'impression qu'il y a une plus forte concentration des espèces O et Hf à l'interface.



**Figure III 2 :** Profils SIMS de films de 10 nm de  $\text{HfO}_2$  déposés à  $430^\circ\text{C}$ . L'analyse compare l'effet d'une fréquence d'injection de 1 Hz à celle de 0,2 Hz, principalement sur les profils du carbone et de l'hydrogène

Concernant les analyses de l'hydrogène et du carbone, les profils sont différents suivant la fréquence d'injection. Dans le film de  $\text{HfO}_2$ , le profil d'hydrogène de l'échantillon déposé à 0,2 Hz diminue avec l'épaisseur sondée. Son intensité varie entre 2000 c/sec pour 2 nm et 860 c/sec pour 7,6 nm de  $\text{HfO}_2$  sondé. Près de l'interface, vers 8-9 nm, le profil d'hydrogène augmente brutalement et atteint un maximum d'intensité à 2700 c/sec.

Le profil d'hydrogène de l'échantillon déposé à une fréquence de 1 Hz présente une forte intensité au niveau de la surface du  $\text{HfO}_2$ . La courbe SIMS atteint un maximum d'intensité de l'ordre de  $1,78.10^4$  c/sec pour une profondeur analysée de 3,5 nm. L'intensité de la courbe décroît ensuite près de l'interface. La comparaison des intensités des deux profils d'hydrogène affiche une diminution d'un facteur 15 de l'hydrogène pour le film déposé à une fréquence de 0,2 Hz, et pour une épaisseur sondée de l'ordre de 3,7 nm.

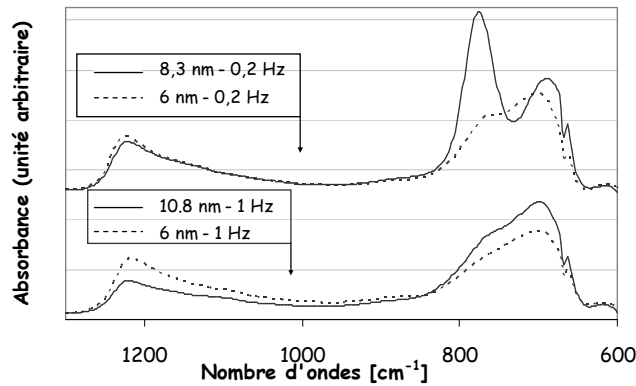
L'analyse des profils du carbone indique une faible variation, pour le film déposé à 0,2 Hz, entre 180 c/sec et 270 C/sec, pour une profondeur de 1,4 nm et 10 nm. Le profil de l'échantillon élaboré à haute fréquence augmente régulièrement entre la surface et l'interface. L'intensité varie de 540 c/sec à 1,4 nm, jusqu'à 1700 c/sec pour 10 nm. La comparaison des deux profils met en évidence une augmentation de l'intensité pouvant aller jusqu'à un facteur 11 pour l'échantillon déposé à haute fréquence.

Le dépôt de  $\text{HfO}_2$  à haute fréquence présente donc une contamination en carbone et en hydrogène beaucoup plus forte que pour des dépôts à basse fréquence. A haute fréquence, les mécanismes de réactions, en phase gazeuse comme à la surface du substrat, semblent impliquer une réduction de l'efficacité de dissociation de la molécule de précurseur. A haute fréquence, la croissance s'effectue donc en incorporant dans les films, une plus grande concentration de carbone, d'hydrogène et des molécules organiques.

## I.C. Caractérisations des films

### I.C.1. Caractérisations physiques des films

Les analyses infra-rouge, par la technique ATR apportent des informations complémentaires sur l'impact des différentes vitesses de croissance et de l'incorporation du carbone dans les couches. Des échantillons de 6 et 8,3 nm de  $\text{HfO}_2$  déposé à 0,2 Hz sont comparés avec des films de 6 nm et 10,8 nm de  $\text{HfO}_2$  déposé à 1 Hz (figure III 3). Les échantillons élaborés à 0,2 Hz donne deux types de structures : le plus épais (8,3 nm) est cristallin alors que le plus mince (6 nm) semble composé d'une structure mixte. En effet, dans ce cas, le spectre d'absorbance commence à révéler les deux bandes d'absorption caractéristiques de l'état cristallin du  $\text{HfO}_2$ . Le matériau semble donc être constitué de zones amorphes et cristallines.



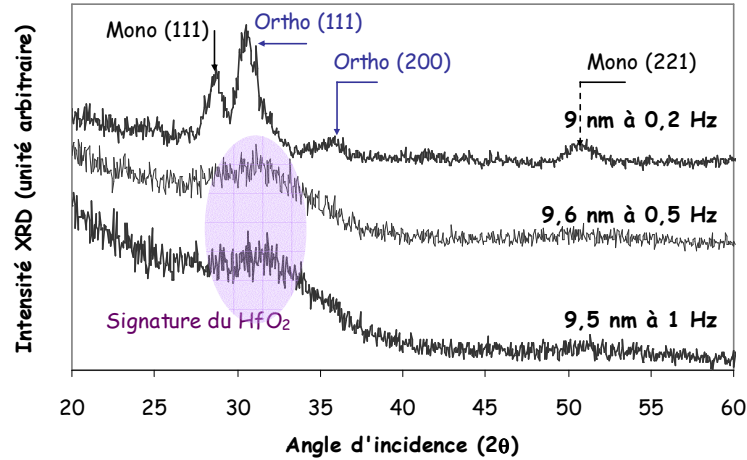
**Figure III 3:** Spectres ATR de film de  $\text{HfO}_2$  déposé à  $430^\circ\text{C}$  en fonction de la fréquence d'injection. L'effet des fréquences de 1 Hz et 0,2 Hz est comparé.

Les spectres d'absorption des échantillons déposés à plus haute fréquence présentent une forme légèrement différente. Tout d'abord l'échantillon de 6 nm n'est composé que d'une large bande d'absorption caractéristique d'un matériau dans l'état amorphe. L'échantillon de 10,8 nm d'épaisseur présente une forme similaire mais la deuxième bande d'absorption vers  $757,88\text{ cm}^{-1}$  se distingue, ce qui laisse à penser que le matériau commence à se structurer.

La comparaison des spectres ATR en fonction de la fréquence indique des différences sur la structure du  $\text{HfO}_2$ . A basse fréquence, dès 6 nm le  $\text{HfO}_2$  commence à cristalliser, alors qu'à haute fréquence, la transition dans la phase cristalline se situe au-delà de 10,8 nm. L'existence d'une épaisseur caractéristique d'un changement de structure sera décrite plus en profondeur dans le *chapitre V*.

Afin de compléter la compréhension sur l'évolution cristalline, les diagrammes de diffraction des rayons X ont finalement été examinés pour des films de  $\text{HfO}_2$  de l'ordre de 9 nm, en fonction de la fréquence d'injection (0,2 Hz, 0,5 Hz et 1 Hz). Les films déposés à 0,5 Hz et 1 Hz (figure III 4) ne présentent aucun pic de diffraction. Seul un épaulement situé à un angle d'incidence de  $30,9^\circ$  est observé. Cet épaulement correspond à la signature du  $\text{HfO}_2$  dans sa structure amorphe.

Le  $\text{HfO}_2$  déposé à une fréquence d'injection de 0,2 Hz présente plusieurs pics de diffraction qui permettent d'ores et déjà de conclure que le matériau est cristallin. L'utilisation des fiches cristallographique JCPDS permet d'en déduire que le matériau est composé d'un mélange de la phase monoclinique [JCPDS], et de la phase orthorhombique du  $\text{HfO}_2$  [JCPDS'].



**Figure III 4:** Diagrammes XRD en fonction de la fréquence d'injection (0,2, 0,5 et 1 Hz) pour des films de  $\text{HfO}_2$  de l'ordre de 9 nm déposés à 430°C.

La croissance à basse fréquence favorise donc la croissance cristalline grâce à un temps de résidence des espèces plus long à la surface du substrat, ce qui est en accord avec les résultats sur les vitesses de croissance, plus lente à basse fréquence. En outre, une plus grande quantité de carbone et d'hydrogène a été identifiée pour les films déposés à une fréquence élevée. La présence de contaminants organiques modifie la croissance et les propriétés physiques du matériau. En effet, compte tenu des résultats SIMS, couplés aux techniques ATR et XRD sur la cristallisation, la présence de carbone et de ligands carbonés semble bloquer ou du moins ralentir la cristallisation. Il est aussi probable que la présence du carbone dans les couches favorise l'apparition de la phase orthorhombique. En effet, lorsque les films de  $\text{HfO}_2$  contiennent des impuretés ou des dopants, cela peut favoriser un changement de l'état cristallin, lié à la variation des paramètres de maille du matériau. Par exemple, les travaux de Blin et al. ont mis en évidence un changement de l'épaisseur seuil de cristallisation lorsque la quantité de chlore incorporé dans le  $\text{HfO}_2$  varie (par la méthode de croissance ALD) [BLI\_03]. De même, les études de Durand indiquent la stabilisation de la phase cubique du  $\text{HfO}_2$  lorsque celui-ci est dopé avec de l'oxyde d'yttrium [DUR\_04].

### I.C.2. Caractérisations électriques par la technique de la goutte de mercure

Nous estimons que si la structure physique du  $\text{HfO}_2$  est modifiée avec la fréquence, il est probable que cela influence aussi les performances électriques.

### 🌀 Principe de la méthode de la goutte de mercure

L'effet de la fréquence a finalement été examiné en utilisant la méthode de la goutte de mercure. Cette technique permet d'avoir une estimation rapide et précise de la mesure de la capacité du diélectrique. L'électrode de grille est formée, sur l'isolant, par une goutte de mercure qui sert de contact supérieur, et par la face arrière du substrat de silicium, qui sert d'électrode inférieure [GAR\_04]. Cette technique permet d'accéder à l'EOT en utilisant la valeur de la capacité  $C(V)$  en accumulation. Pour cela, un témoin  $\text{SiO}_2$  est nécessaire et l'EOT est obtenue en utilisant la relation suivante (équation [III 3]) :

$$\text{EOT} = \frac{C_{\text{SiO}_2} \cdot t_{\text{SiO}_2}}{C_{\text{HfO}_2}} \quad [\text{III } 3]$$

avec  $C_{\text{SiO}_2}$  la valeur de la capacité du témoin  $\text{SiO}_2$  en accumulation,  
 $t_{\text{SiO}_2}$  l'épaisseur du film d'oxyde,  
et  $C_{\text{HfO}_2}$  la valeur de la capacité en accumulation du diélectrique  $\text{HfO}_2$ .

Une fois l'EOT obtenue, il est possible d'extraire la constante diélectrique  $k$  du matériau en utilisant l'équation [III 4]. En traçant l'EOT en fonction de l'épaisseur physique du  $\text{HfO}_2$ , la pente de la courbe permet d'extraire la valeur de  $k$ .

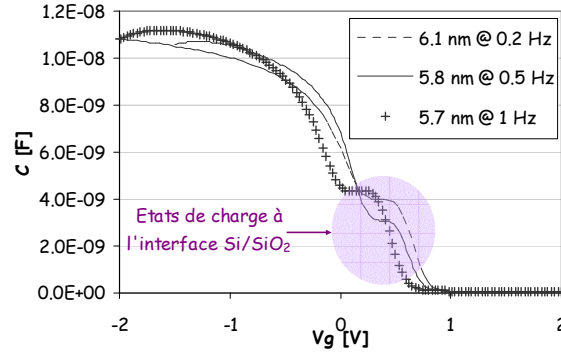
$$\text{EOT} = \frac{3.9}{k} t_{\text{HfO}_2} + t_{\text{SiO}_2} \quad [\text{III } 4]$$

avec  $t_{\text{HfO}_2}$  l'épaisseur du  $\text{HfO}_2$  mesurée par ellipsométrie spectroscopique.

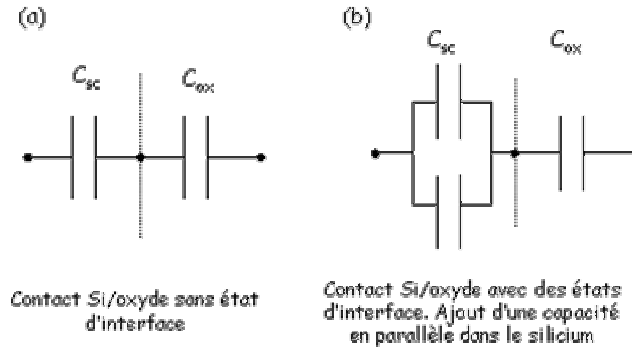
### 🌀 Résultats sur les capacités

Les capacités sont obtenues avec un balayage en tension variant de -1,5 V à 1,5 V. Sur la figure III 5, les caractéristiques  $C(V)$  du  $\text{HfO}_2$  sont représentées en fonction de la fréquence d'injection (0,2, 0,5 et 1 Hz) pour une épaisseur de l'ordre de 6 nm. Les trois caractéristiques présentent un épaulement dans la zone d'inversion, entre 0 et 1 V. Cet épaulement est attribué à la présence d'états d'interface dans le silicium ou bien à l'interface entre le silicium et l'oxyde  $\text{SiO}_2$ . Contrairement aux charges fixes, ces états peuvent émettre ou capturer un porteur de charge des bandes de valence ou de conduction du silicium (suivant la polarisation du composant). Cet échange de porteurs donne lieu à une contribution capacitive.

Ainsi, pour l'oxyde en contact avec le silicium, le schéma électrique équivalent va être modifié (figure III 6). En présence d'états d'interface, une capacité parasite va s'ajouter à la capacité de l'oxyde de grille. Il a été démontré que ces défauts étaient attribués à des liaisons pendantes entre le Si et le SiO<sub>2</sub> et que des recuits pouvaient corriger ce problème [GAR\_04][STE\_02]. Dans notre cas, l'impact de la température sur la croissance du HfO<sub>2</sub> ne suffit pas à supprimer ces états d'interface mais cela n'interfère pas lors de l'extraction et la détermination des valeurs des EOT.



**Figure III 5 :** Caractéristiques C(V) en fonction de la fréquence d'injection (0,2, 0,5 et 1 Hz) pour environ 6 nm de HfO<sub>2</sub> déposé à 430°C.

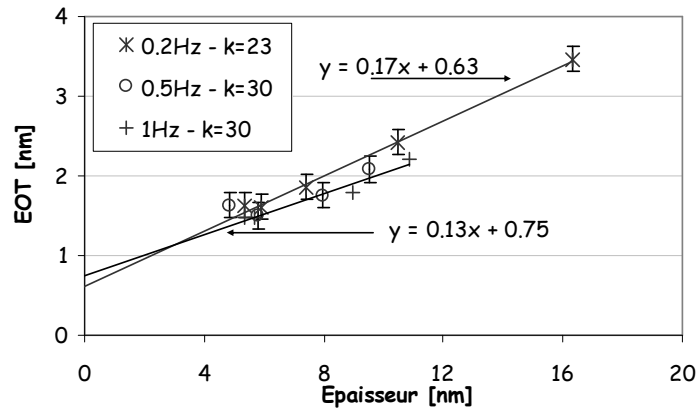


**Figure III 6 :** Schémas électriques équivalent d'un oxyde en contact avec un semi-conducteur. (a) schéma équivalent standard. (b) Schéma équivalent en présence d'états d'interface [GAR\_04].

La mesure de l'EOT a été extraite (figure III 5) par les mesures des caractéristiques C(V) en accumulation. Lorsque la fréquence est de 0,2 Hz, un plateau (en accumulation) est obtenu à partir de -1V. Pour les deux autres fréquences d'injection, on observe une tendance en forme de cloche. Pour une fréquence d'injection de 1 Hz la valeur maximum de la capacité en accumulation est obtenue à -1.5 V. Pour la fréquence d'injection de 0,5 Hz ce maximum se situe à -1,1 V. Dans ces deux cas, la diminution de

la capacité en accumulation implique que les propriétés capacitives du diélectrique se dégradent (probablement dû à un courant de fuite trop élevé). Malgré cette baisse de performance, dans tous les cas il a été possible d'extraire les valeurs des EOT.

Pour les plus hautes fréquences d'injection, nous avons utilisé la valeur maximale de la capacité pour estimer la valeur de l'EOT. Les résultats sont rassemblés sur la figure III 7. Sur la figure, les valeurs des EOT (et leurs incertitudes) sont tracées en fonction de l'épaisseur physique du  $\text{HfO}_2$  pour les trois fréquences d'injection. Les mesures des constantes diélectriques sont ensuite calculées en utilisant la relation [II 7]. Les mesures donnent une constante  $k$  de  $23 \pm 2$  pour les films déposés à 0,2 Hz, et une constante de l'ordre de  $30 \pm 3$  pour les films déposés à 0,5 et 1 Hz.



**Figure III 7:** Mesure de l'EOT en fonction de l'épaisseur du  $\text{HfO}_2$  pour des films déposés à 430°C avec des fréquences d'injection de 0,2, 0,5 et 1 Hz.

Les valeurs obtenues indiquent une amélioration de la constante diélectrique obtenue lors des croissances du  $\text{HfO}_2$  à une température de 430°C, comme annoncé par Zhao et Vanderbilt [ZHA\_02]. Ils ont démontré que la structure du  $\text{HfO}_2$  était responsable de la réponse diélectrique du matériau. Or, nous avons identifié la présence de grains dans la phase orthorhombique du  $\text{HfO}_2$  et dans la phase monoclinique. Les inclusions dans la phase orthorhombique semblent donc améliorer la valeur de la constante  $k$  puisque la valeur estimée de la constante  $k$  est supérieure à 20. L'augmentation de  $k$  peut donc être attribuée au mélange des phases orthorhombiques et monocliniques identifiées par la méthode de diffraction X.

## I.D. Conclusion sur l'effet de la fréquence d'injection

L'analyse de la fréquence d'injection a permis d'identifier des vitesses de croissance différentes, liées au flux des espèces introduit dans la chambre de dépôt. Il apparaît que plus la fréquence d'injection est élevée, plus le flux d'espèce augmente, ce qui réduit l'efficacité des réactions de désorption des chaînes carbonées du précurseur. Dans ce cas, une plus grande quantité de carbone est incorporée dans les couches ce qui modifie la cristallisation et dégrade la tenue en tension d'accumulation des capacités.

En conséquence, dans la suite de notre étude, nous nous concentrerons sur des dépôts effectués à 0,2 Hz.

## II. Effet du flux d'oxygène

D'une manière générale, les dépôts génèrent une contamination en carbone des films de  $\text{HfO}_2$ . Nous avons donc testé l'influence du flux d'oxygène sur la croissance, la contamination et l'évolution de la structure des films.

### II.A. Analyse de la vitesse de croissance

La vitesse de croissance et l'uniformité en épaisseur ont été mesurées en fonction du flux d'oxygène (figure III 8). Des flux allant de 0 à 4500 sccm ont été testés. Les tendances observées sont les suivantes :

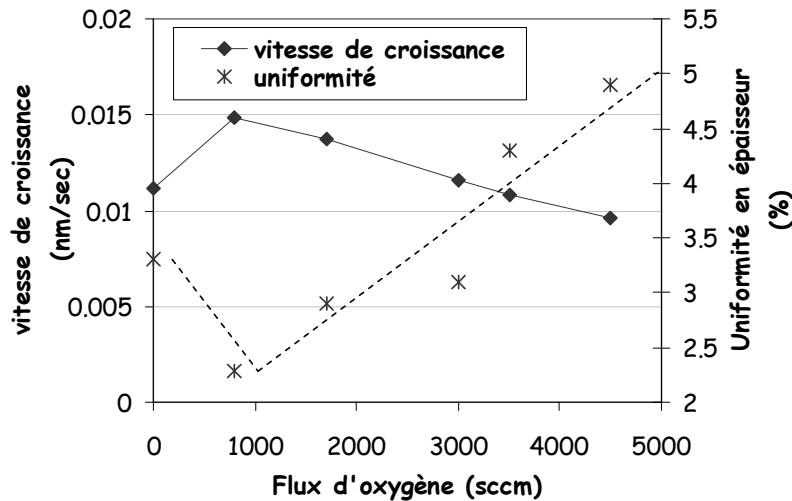
- ☞ Quand le flux d'oxygène est nul, la vitesse de croissance est de 0,011 nm/sec et l'uniformité du dépôt en épaisseur sur la plaquette est de 3,3 %.
- ☞ Quand ce flux passe à 800 sccm, la vitesse de croissance augmente à 0,015 nm/sec et l'uniformité s'améliore (2,3 %)
- ☞ Quand il est supérieur à 800 sccm, la vitesse de croissance ralentit et l'uniformité se dégrade. En particulier, pour un flux entre 3000 sccm et 3500 sccm d'oxygène, l'uniformité passe de 3,1 % à 4,3 %.

Il apparaît que l'uniformité du dépôt varie avec la vitesse de croissance. Comme dans le paragraphe précédent, quand le flux d'oxygène augmente, le temps de résidence des espèces diminue ce qui réduit les réactions de décomposition du précurseur et génère plus de sous-produit. Il est possible que



ces sous-produits, liés au craquage du précurseur par l'oxygène, s'adsorbent sur le substrat et modifient la croissance.

Quand la vitesse de croissance est très faible, de l'ordre de 0,011 nm/sec (pour un flux d'oxygène nul comme pour un flux supérieur ou égal à 3500 sccm), la détérioration de l'uniformité du dépôt s'accroît. Une étude sur les phénomènes de transport du précurseur dans la chambre de dépôt a mis en évidence le fait que la géométrie du réacteur était un facteur influençant l'uniformité du dépôt. En effet, les résultats démontrent une répartition inhomogène du précurseur et de ces sous-produits dans la chambre de dépôt (Annexe VII). Cette étude indique qu'une plus grande partie du précurseur se situe du côté du réacteur où se trouve le système d'évacuation. Il est ainsi probable que plus le flux des espèces augmente, plus la répartition des espèces sera inhomogène.



**Figure III 8:** Vitesse de croissance et uniformité en fonction du flux d'oxygène dans le réacteur, pour des films de  $\text{HfO}_2$  déposés à 430°C.

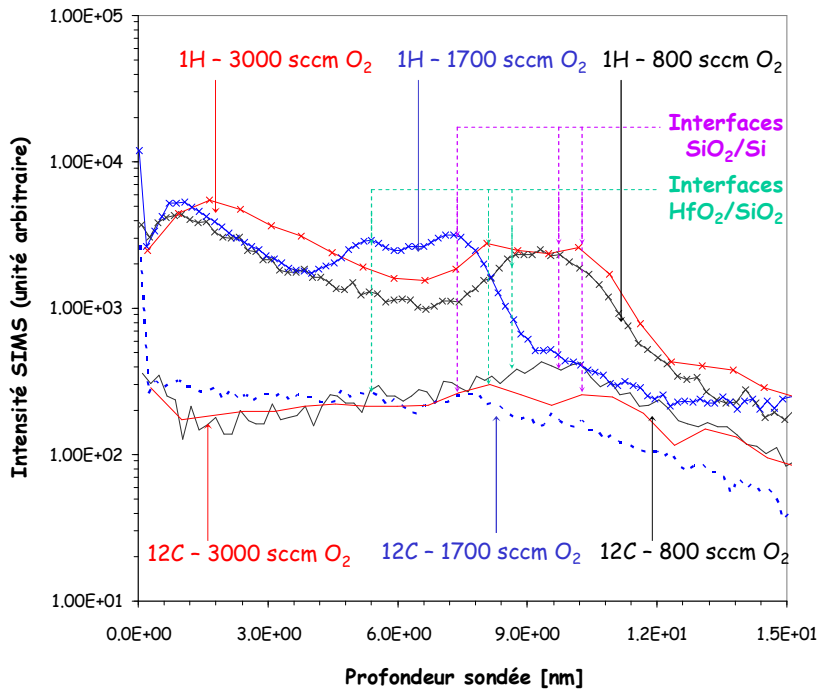
Pour des raisons de rendement et d'uniformité en épaisseur nous avons employés des flux inférieurs ou égaux à 3000 sccm d'oxygène.

## II.B. Effet du flux d'oxygène sur l'incorporation du carbone dans les films

L'oxygène est utilisé comme gaz réactif dans la chambre de dépôt afin de faciliter la décomposition du précurseur. Nous avons vu, dans le *chapitre II*, qu'il entre en jeu pour initier les réactions chimiques et faciliter la formation des molécules  $\text{HfO}_2$ . Afin de connaître l'influence de l'oxygène sur la décomposition du précurseur, les profils de l'hydrogène et du carbone ont été tracés et

comparés, pour des flux d'oxygène de 800, 1700 et 3000 sccm (figure III 9). Sur la figure les interfaces  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  et  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , sont aussi identifiées.

Les profils SIMS du carbone sont constants, d'une intensité moyenne de l'ordre de  $2,5\text{E}02$  c/sec, dans la matrice de  $\text{HfO}_2$ . La comparaison avec le profil du carbone pour des films déposés à  $550^\circ\text{C}$  (non représenté sur la figure) indique une diminution d'intensité d'un facteur 10. La décomposition du précurseur à  $430^\circ\text{C}$  est moins efficace qu'à  $550^\circ\text{C}$ , ce qui démontre que la décomposition du précurseur est bien activée thermiquement.



**Figure III 9:** Profils SIMS de couches de  $\text{HfO}_2$  en fonction du flux d'oxygène (800, 1700 et 3000 sccm).

En ce qui concerne le passage aux interfaces, les profils indiquent une diminution du taux de carbone dans les couches pour les flux de 1700 et 3000 sccm, tandis que pour un flux de 800 sccm, le profil augmente pour atteindre un maximum de 430 c/sec. L'analyse des profils SIMS de l'hydrogène fournit trois informations :

- ☞ la première concerne le profil intense en surface, de l'ordre de 5000 c/sec, qui peut être attribué à la contamination de surface de l'échantillon lors de son exposition à l'air.
- ☞ Le profil d'hydrogène dans la matrice de  $\text{HfO}_2$  diminue, pour les trois flux. Tandis que les courbes pour des flux de 800 sccm et 1700 sccm d'oxygène se superposent, le profil d'hydrogène pour un

flux de 3000 sccm est légèrement plus élevé. La contamination en hydrogène semble légèrement plus forte pour une croissance sous un fort flux d'oxygène.

- ☞ Lors du passage à l'interface entre  $\text{HfO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ , le profil en hydrogène est plus intense. Cela peut provenir de la présence des liaisons O-H qui se créent lors de la formation du  $\text{SiO}_2$  ou alors il s'agit d'un effet de la technique lié au changement de matrice. L'hydrogène étant un élément léger, il peut très facilement être exacerbé par les ions primaires du faisceau lors de la pulvérisation. Cette seconde hypothèse semble la plus probable étant donné que cette même augmentation du profil de l'hydrogène est observée lors du passage de l'interface  $\text{SiO}_2$  au substrat de silicium.

Les dépôts sous un flux élevé d'oxygène semblent favoriser une plus faible incorporation du carbone dans les couches. La plus faible vitesse de croissance dans ce cas, facilite la désorption des ligands carbonés du précurseur sur le substrat.

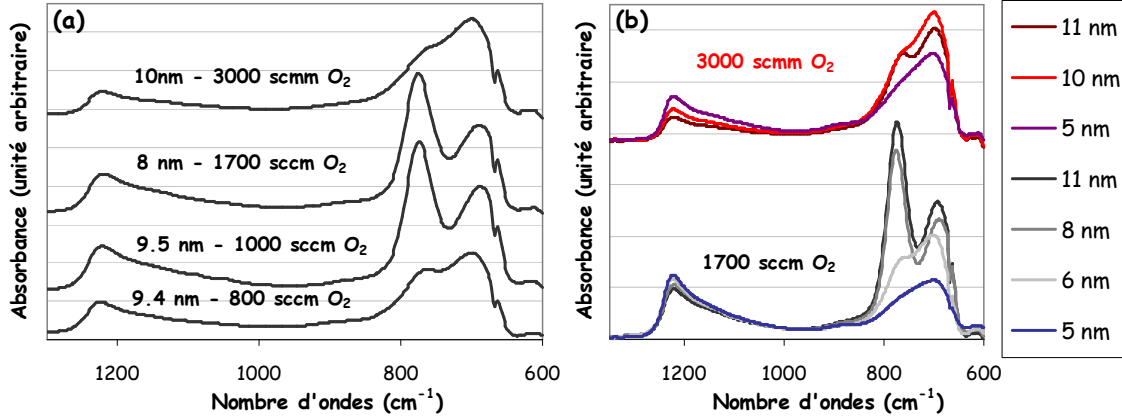
## II.C. Caractérisations des films déposés sous différents flux d'oxygène

Nous avons vu que la fréquence d'injection pouvait modifier les propriétés de cristallisation du  $\text{HfO}_2$  lors des dépôts à 430°C. Pour une fréquence d'injection élevée, nous avons observé un décalage de l'épaisseur seuil de cristallisation à cause de la contamination en carbone. En partant de cette idée, nous avons examiné l'impact du flux d'oxygène sur les caractéristiques du  $\text{HfO}_2$ .

### II.C.1 Analyse sur le seuil de cristallisation

La technique de caractérisation physique telle que l'ATR donne une première indication sur les différences de structures obtenues en fonction du flux d'oxygène utilisé. La figure III 10(a) représente les spectres ATR de films de  $\text{HfO}_2$ , entre 8 et 10 nm d'épaisseur, pour des flux variant de 800 sccm à 3000 sccm d'oxygène.

En ce qui concerne l'échantillon déposé sous 800 sccm d'oxygène, il apparaît que le seuil de cristallisation est proche de 9,4 nm de  $\text{HfO}_2$ . Pour la même épaisseur, un film déposé sous 1000 sccm d'oxygène est complètement cristallisé. L'épaisseur seuil de cristallisation diminue à 8 nm d'épaisseur quand le flux augmente à 1700 sccm d'oxygène. Lorsque le flux augmente à 3000 sccm la tendance s'inverse de nouveau. En effet, l'échantillon de 10 nm ne présente pas de forme cristalline.



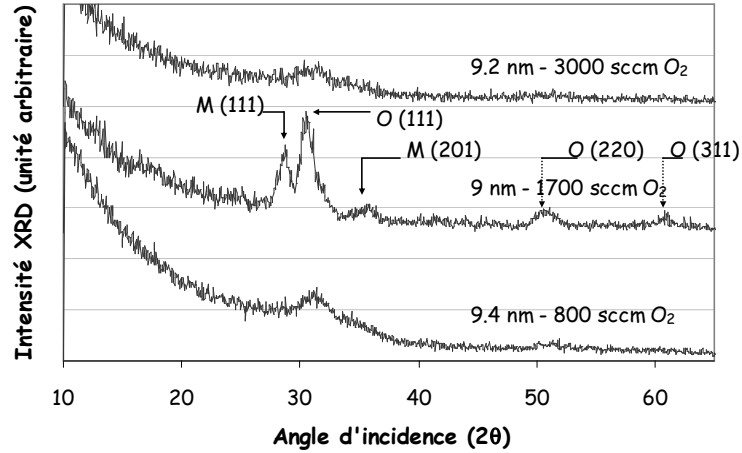
**Figure III 10:** Spectres ATR du HfO<sub>2</sub> en fonction du flux d'oxygène dans la chambre de dépôt.

La figure III 10(b) permet de comparer les différences de structure pour des flux de 1700 et 3000 sccm d'oxygène. Cette figure confirme que jusqu'à 10 nm, le matériau déposé sous un flux de 3000 sccm d'oxygène, se trouve dans une structure amorphe. Le spectre ATR du film de HfO<sub>2</sub> de 11 nm d'épaisseur permet de distinguer les deux bandes d'absorptions du HfO<sub>2</sub>, ce qui permet de conclure que le matériau a atteint l'épaisseur de transition de cristallisation. On suppose que, sous 3000 sccm d'oxygène, le flux d'espèces réactives est trop élevé, en surface du substrat, ce qui réduit l'efficacité des mécanismes de dissociation du précurseur. En effet, nous avons vu précédemment que sous ce flux, la vitesse de croissance est réduite. Cela implique, que pour un flux plus faible, il faudra plus de temps au matériau pour atteindre son état cristallin.

### II.C.2. Caractérisation et identification des phases par la technique de diffraction

Les analyses XRD, sur des échantillons de l'ordre de 9 nm de HfO<sub>2</sub>, sous un flux de 800 sccm, 1700 sccm et 3000 sccm, confirment les changements d'état cristallin identifiés précédemment. En effet, les films déposés sous fort ou faible flux d'oxygène se trouvent dans une phase définie comme amorphe (figure III 11). Il est aussi envisageable que, dans ces conditions, le matériau se trouve dans une structure composée de nano-cristaux. En effet, si la taille des cristaux est trop faible ( $\leq 5$  nm), la méthode de diffraction utilisée ne peut pas détecter de structure cristalline. Ces nano-cristaux sont assimilés à un matériau amorphe car ils n'impliquent pas d'organisation à longue distance.

Le film déposé sous un flux de 1700 sccm d'oxygène présente une structure cristalline mixte, composée des phases orthorhombiques et monocliniques.



**Figure III 11:** Diagrammes de diffraction des rayons X en fonction du flux d'oxygène dans le réacteur, pour des films de  $\text{HfO}_2$  de l'ordre de 9 nm déposés à 430°C

Finalement, la croissance et la cristallisation du  $\text{HfO}_2$  à 430°C impliquent différents régimes de croissance en fonction du flux d'oxygène :

- ☞ Un régime à faible flux ( $< 1000 \text{ sccm O}_2$ ), où le matériau est riche en carbone.
- ☞ Un régime à flux intermédiaire entre 1000 et 3000 sccm, où la contamination en carbone diminue.
- ☞ Un régime à fort flux d'oxygène ( $\geq 3000 \text{ sccm O}_2$ ), avec une faible contamination en carbone mais aussi une légère augmentation la présence d'hydrogène dans le film comparée aux deux autres régimes.

Le premier et le dernier régime se caractérisent par une épaisseur de transition de l'état amorphe à la phase cristalline plus élevée que pour le régime intermédiaire. On suppose que la contamination en carbone à l'interface avec le  $\text{SiO}_2$  influence la croissance du matériau. En particulier, cela semble modifier la nucléation du  $\text{HfO}_2$  ce qui, à terme, augmente l'épaisseur seuil de cristallisation.

## II.D. Effet du flux d'oxygène sur la stoechiométrie

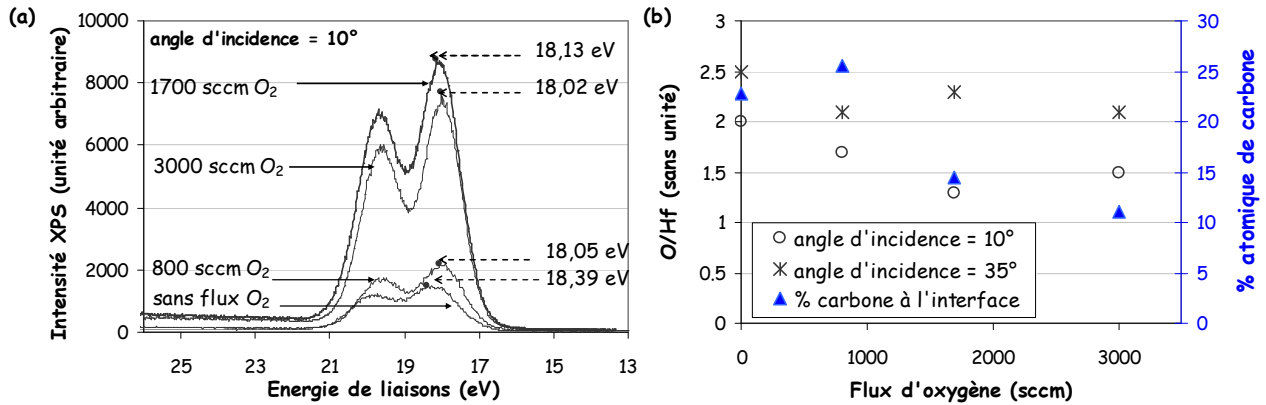
### II.D.1. Résultats XPS

Lors des dépôts à 430°C, le flux d'oxygène a un impact sur les propriétés physiques du  $\text{HfO}_2$ . Des différences sur la stoechiométrie et la densité de lacunes d'oxygène peuvent donc être attendues. Des analyses XPS ont donc été effectuées pour les différents flux d'oxygène. Les échantillons, d'une épaisseur variable de 2 – 3 nm, ont été analysés avec un angle d'incidence de 10° et de 35° afin d'obtenir une

information sur la couche de  $\text{HfO}_2$  et sur l'interface  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ . Les rapports O/Hf ont ensuite été évalués pour chaque flux et selon chaque angle d'incidence. Les différents spectres de niveau de cœur Hf 4f, Si 2p et O 1s obtenus pour un angle d'incidence de  $35^\circ$  sont représentés dans l'Annexe VIII.

Nous rappelons que le spectre niveau de cœur O 1s, sous un angle incident de  $35^\circ$ , permet de détecter les niveaux de cœur de l'oxygène. Dans notre cas, à  $35^\circ$ , des liaisons O-Hf, du film  $\text{HfO}_2$  et O-Si de l'interface  $\text{SiO}_2$  sont mesurées. Ainsi, la mesure de la concentration atomique en oxygène liés au  $\text{HfO}_2$  est surestimée au niveau de l'interface  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ . La présence de carbone (liaisons O-C situées à une énergie d'environ 531,9 eV [XPS] dans les couches est aussi identifiée sur ce spectre. Les valeurs obtenues sont utilisées comme mesures comparatives entre les échantillons puisqu'il est difficile de ramener le pourcentage atomique de carbone en pourcentage dans la couche de  $\text{HfO}_2$ . En effet, la présence de contamination organique, lors de la mise à l'air du substrat, affecte la quantification.

Afin d'évaluer l'impact du flux d'oxygène sur les propriétés physico-chimiques du  $\text{HfO}_2$ , le spectre de niveau de cœur du Hf 4f a été tracé (figure III 12(a)). L'intensité relative de chaque spectre dépend du temps d'acquisition de l'expérience.



**Figure III 12:** Spectres XPS de niveau de cœur du Hf 4f en fonction du flux d'oxygène dans la chambre de dépôt, pour des films de 2 et 3 nm de  $\text{HfO}_2$  déposés à  $430^\circ\text{C}$ .

La présence de liaisons du type Hf-O-Si n'est donc pas clairement identifiée. Les spectres peuvent tous être simulés à l'aide d'une seule contribution, ce qui permet de déduire que le matériau est constitué des liaisons du type Hf-O.. La comparaison des énergies de liaison pour les maxima en intensité, de la contribution Hf  $4f_{5/2}$ , permet d'observer les différences entre les échantillons. Ainsi l'échantillon déposé sans aucun flux d'oxygène présente un maximum à une énergie de 18,39 eV. Les échantillons qui ont subi un flux de 800, 1700 et 3000 sccm d'oxygène, ont leurs maxima situés respectivement à 18,05, 18,13 et

18,02 eV. Le décalage du spectre vers les hautes énergies de liaisons, pour l'échantillon déposé sans flux d'oxygène, laisse à penser que le degré d'oxydation augmente, c'est-à-dire que celui-ci aura le rapport [O]/[Hf] plus élevé.

Les estimations de la stoechiométrie sont rassemblées sur la figure III 12(b). La figure représente les rapport [O]/[Hf] en fonction du flux d'oxygène, lors des analyses avec des angles d'incidence de 10° et 35°. En parallèle, le pourcentage atomique de carbone est donné pour chaque flux au niveau de l'interface.

Concernant les rapports [O]/[Hf], la stoechiométrie en oxygène diminue quand le flux augmente, lors des analyses sous un angle incident de 10°. En effet, en l'absence de flux d'oxygène, le rapport [O]/[Hf] est estimé à 2,1, puis il diminue à 1,3 lors des dépôts sous un flux de 1700 sccm d'oxygène.

Pour les films élaborés sous de faibles flux d'oxygène, la sur-stoechiométrie observée reste mal évaluée. On estime que cet effet est lié à la dissociation du précurseur qui n'est pas aussi efficace du fait de l'absence du flux oxydant. Des analyses complémentaires sur ce phénomène reste nécessaire.

Pour un flux de 3000 sccm d'oxygène, le rapport [O]/[Hf] augmente de nouveau, à une valeur de 1,5. La mesure de ces rapports pour un angle incident de 35°, donne des valeurs sur-stoechiométriques en oxygène, au dessus de 2, du fait de la contribution des atomes d'oxygène de l'oxyde SiO<sub>2</sub>.

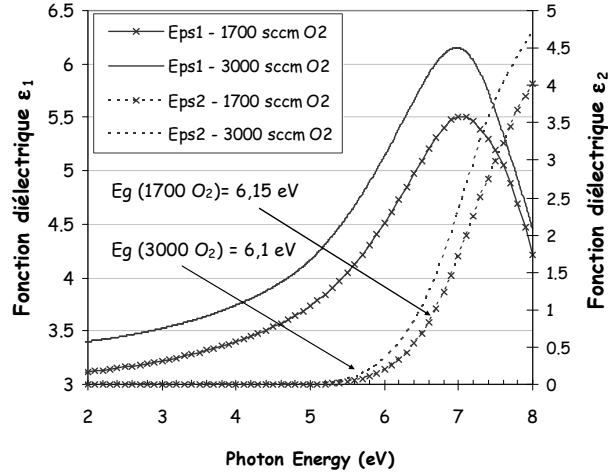
Finalement, l'observation du pourcentage atomique de carbone indique que plus le flux augmente, moins il y a de carbone au niveau de l'interface SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>. L'oxygène facilite effectivement la décomposition du précurseur et optimise la désorption des fragments organiques de la couche de HfO<sub>2</sub>.

## II.D.2. Ellipsométrie spectroscopique

Les analyses précédentes montrent des degrés d'oxydation différents suivant le flux d'oxygène. Pour compléter cette étude, l'ellipsométrie spectroscopique a été appliquée, sur des échantillons de l'ordre de 3 nm déposés à 430°C, sous un flux de 1700 et 3000 sccm d'oxygène. Nous avons vu, dans le *chapitre II paragraphe III-B*, que la méthode d'ellipsométrie spectroscopique permet d'accéder à des informations sur la structure et la composition du HfO<sub>2</sub>. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique  $\epsilon$  sont tracées en fonction de l'énergie des photons pour les deux échantillons (figure III 13). Pour simuler les spectres, un modèle à deux Tauc-Lorentz a été utilisé. Cette méthode permet d'obtenir les paramètres optiques relatifs au matériau, c'est-à-dire le seuil d'absorption  $E_g$  ainsi que l'épaisseur du film déposé. Sur la figure III 13, les fonctions diélectriques des deux échantillons présentent les mêmes tendances.

Dans le cas de la fonction diélectrique  $\epsilon_1$ , les deux courbes présentent une croissance lente jusqu'à une énergie de l'ordre 5 eV, puis une croissance plus rapide au-delà de 5 eV. Ces deux courbes ne mettent

pas en évidence de structure optique particulière, et sont en accord avec les résultats précédents, impliquant que le matériau se trouve dans un état amorphe.



**Figure III 13:** Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  sont tracées en fonction de l'énergie des photons pour des échantillons de 3 nm de  $\text{HfO}_2$  élaborés à  $430^\circ\text{C}$ . L'effet des flux d'oxygène de 1700 et 3000 sccm est représenté.

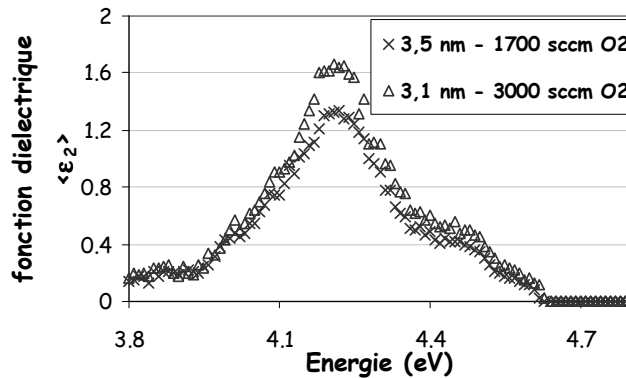
L'analyse de la fonction diélectrique  $\varepsilon_2$  n'affiche aucune transition optique. Grâce à la partie imaginaire,  $\varepsilon_2$  de la fonction diélectrique, il a été possible d'extraire le seuil d'absorption  $E_g$  du matériau. Concernant l'échantillon déposé sous un flux de 1700 sccm d'oxygène,  $E_g$  est estimé à 6,15 eV. Cette valeur est très proche de celle obtenue sous un flux de 3000 sccm d'oxygène ( $E_g = 6,1$  eV). Des études similaires effectués par Cho et al. reportent une valeur  $E_g$  de 4,19 eV pour le  $\text{HfO}_2$  dans une structure amorphe [CHO\_02]. D'autres études rapportent une valeur  $E_g$  de 5,6 eV [AAR\_04], de 5,8 [KAT\_02] et 5,9 eV [AFA\_02]. De fortes divergences des valeurs estimées sont observées. Il est probable que ces différences proviennent de la concentration et de la nature des défauts et/ou des impuretés dans les films, induisant des contributions différentes de la queue du spectre d'absorption. En particulier, les études de Aarik et al. se sont portées sur du  $\text{HfO}_2$  déposé par la technique ALD à  $227^\circ\text{C}$ , avec le précurseur  $\text{HfCl}_4$  [AAR\_04]. Les couches de  $\text{HfO}_2$  sont donc contaminées en chlore. Kato utilise la technique PECVD à  $400^\circ\text{C}$  avec le précurseur alkoxyde  $[\text{Hf}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4]$  (-i- correspondant au groupement isopropyl). Les films contiennent donc principalement du carbone. Finalement, Afanas'ev emploie la méthode CVD à  $350^\circ\text{C}$  avec comme précurseur le  $[\text{Hf}(\text{NO}_3)_4]$ . Cette fois-ci, l'azote est présent dans les films de  $\text{HfO}_2$ .

On remarque que les dépôts PECVD, effectués par Kato, peuvent s'identifier à notre technique de croissance. Dans les deux cas, les précurseurs vont impliquer la présence de carbone dans les couches du



diélectrique. Ainsi, en plus du type d'impuretés, il apparaît que la concentration de ces impuretés et le traitement thermique, peuvent influencer la réponse optique du matériau diélectrique.

Dans le *chapitre II*, la présence de lacunes a pu être identifiée grâce à l'utilisation d'une méthode d'inversion des données. Nous avons vu que, lorsque les films de  $\text{HfO}_2$  sont de l'ordre de 3 nm d'épaisseur, le modèle Tauc-Lorentz atteint ses limites du fait de la très forte corrélation entre les paramètres du modèle. Ainsi la méthode d'inversion point par point permet de simuler ces couches ultrafines, et met en évidence des transitions optiques situées en dessous du seuil d'absorption. La figure III 14 représente la partie imaginaire,  $\langle \epsilon_2 \rangle$ , de la pseudo fonction diélectrique,  $\langle \epsilon \rangle$ , obtenue grâce à la méthode d'inversion. Un pic d'absorption situé à une énergie de 4,22 eV est identifié. Ce pic additionnel indique l'existence d'un état de transition électronique disponible, depuis la bande de valence dans la bande interdite [TAK\_04]. Les travaux de Takeuchi et al. rapportent aussi le fait que les lacunes d'oxygène induisent des états électroniques dans la bande interdite. Compte tenu des résultats XPS, qui indiquent que les films sont sous-stoechiométriques (1,3 pour 1700 sccm  $\text{O}_2$  et 1,5 pour 3000 sccm) ; et de la présence d'une transition optique sous le seuil d'absorption, le matériau semble contenir des lacunes d'oxygènes (comme à 550°C). L'augmentation du flux ne permet pas de combler les lacunes d'oxygène dans le matériau.



**Figure III 14:** Partie imaginaire de la pseudo fonction diélectrique  $\langle \epsilon_2 \rangle$  en fonction de l'énergie des photons, après l'utilisation de la méthode d'inversion point par point. La présence de lacunes dans des films de 3 nm de  $\text{HfO}_2$  est identifiée en fonction du flux d'oxygène.

## II.E. Conclusion sur l'effet du flux d'oxygène

Le flux d'oxygène influence les vitesses de croissance, et deux effets limitants sont identifiés :

- ✎ Quand le flux d'oxygène est inférieur à 1700 sccm, la dissociation du précurseur est médiocre et la contamination en carbone est importante, ce qui ralentit la cristallisation.
- ✎ Quand le flux d'oxygène est supérieur à 1700 sccm, le flux des espèces augmente dans la chambre de dépôt, ce qui semble modifier la croissance ainsi que l'organisation cristalline. La vitesse de croissance ralentit ainsi que l'épaisseur seuil entre l'état amorphe et cristallin. Il est aussi probable que la répartition inhomogène des espèces dans la chambre de dépôt soit accentuée lorsque le flux d'oxygène augmente. Enfin, la quantité de carbone dans les films, entre les flux de 1700 et 3000 sccm, est comparable. Cependant, dans ces deux cas, le matériau élaboré est sous-stoechiométrique et contient des lacunes d'oxygènes.

Finalement le flux de 1700 sccm semble être un bon compromis. Dans ces conditions, la vitesse de croissance, l'uniformité des dépôts et la contamination en carbone sont mieux contrôlés. En conséquence, les mêmes paramètres de procédés sont utilisés pour une température de 430°C et de 550°C.

## III. Conclusion du Chapitre III

La croissance de films de  $\text{HfO}_2$  à une température de 430°C, par la technique MOCVD en phase liquide pulsée, indique que la vitesse de croissance et les propriétés du  $\text{HfO}_2$  sont sensibles aux paramètres de dépôt, tels que la fréquence d'injection et le flux d'oxygène. Selon ces paramètres, le film va contenir plus ou moins d'impuretés ou de sous-produits organiques. Par exemple, lorsque la fréquence d'injection est élevée, la décomposition du précurseur dans la phase gazeuse est moins efficace. Une plus forte quantité de carbone est incorporée dans le film, en particulier au niveau de l'interface  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ . En effet, c'est au démarrage du dépôt que s'initie le processus de réaction de désorption, et lorsque le flux d'espèces est élevé, l'efficacité de ce mécanisme est réduite. Ainsi il a été possible de déterminer la quantité minimale de carbone introduit dans les couches. Cette quantité a été évaluée à 10 % pour des films déposés à 0,2 Hz et 1700 sccm d'oxygène. Cette valeur reste néanmoins élevée par rapport aux films élaborés à 550°C, qui présentent une contamination en carbone inférieure à 5%.

La variation du flux d'oxygène influence aussi les caractéristiques des films. Si le flux varie ( $< 800$  sccm ou  $\geq 3000$  sccm) ou si la fréquence est trop élevée ( $> 0,5$  Hz), alors la cristallisation est modifiée. Dans ces conditions, il apparaît que des films de 9 nm ne sont pas cristallisés alors que dans les conditions standards (0,2 Hz et 1700 sccm) les couches sont polycristallines, et constituées d'un mélange des phases orthorhombiques et monocliniques. Ces variations de cristallisation peuvent être liées à deux phénomènes. Dans le cas d'une fréquence d'injection rapide, le temps de dépôt ainsi que le carbone introduit dans le film semblent responsables du ralentissement de la cristallisation. L'effet du flux d'oxygène provoque aussi un décalage de l'épaisseur de transition cristalline, lié à la présence de groupements carbonés à faible flux. Dans le cas d'un flux d'oxygène élevé, la géométrie de la chambre de dépôt est un facteur qui peut expliquer le changement de vitesse de croissance, la dégradation de l'uniformité et l'épaisseur seuil de cristallisation.

La mise en place des conditions standard, dans lesquelles le matériau est stable et faiblement contaminé en fragments organiques a favorisé la détermination des conditions standard à cette température (identique à ceux obtenus à 550°C). Ces paramètres impliquent une fréquence d'injection de 0,2 Hz et un flux de 1700 sccm d'oxygène.

Dans les chapitres suivant nous verrons ce qu'impliquent ces conditions sur la qualité de l'interface  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ . La croissance des films en fonction de l'épaisseur est examinée ainsi que les performances électriques.

## Références du Chapitre III

- ~~~~~ A ~~~~~
- [AAR\_04]: J. Aarik, H. Mändar, M. Kirm, L. Pung – “Optical characterization of HfO<sub>2</sub> thin films grown by atomic layer deposition”– Thin Solid Films – 466, 41-47 (2004)
- [AAR\_02]: J. Aarik, J. Sundqvist, A. Aidla, J. Lu, T. Sajavaara, K. Kukli, A. Harsta – “ Hafnium tetraiodide and oxygen as precursors for atomic layer deposition of hafnium oxide thin films” – Thin Solid Films – 418, 69-72 (2002).
- [AAR\_01]: J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, T. Uustare, K. Kukli, M. Schuisky – “Phase transformations in hafnium dioxide thin films grown by atomic layer deposition at high temperatures” – Applied Surface Science – 173, 15-21 (2001).
- [AAR\_99]: J. Aarik, A. Aidla, A.A Kiisler, T. Uustare, V. Sammelselg – “ Influence of substrate temperature on atomic layer growth and properties of HfO<sub>2</sub> thin films” - Thin Solid Films – 340, 110 (1999).
- [AFA\_02]: V.V Afanas'ev, A. Stesmans, F. Chen, X. Shi, S.A Campbell – “Internal photoemission of electrons and holes from (100)Si into HfO<sub>2</sub>” – Applied Physics Letters – 81(6), 1053 (2002).
- ~~~~~ B ~~~~~
- [BLI\_03']: Delphine Blin – Thèse : “Croissance et propriétés de films minces de HfO<sub>2</sub> déposés par Atomic Layer Deposition pour des applications microélectroniques” - Université Montpellier II – Sciences et Techniques du Languedoc - (2003).
- ~~~~~ C ~~~~~
- [CHO\_02]: Y.J Cho, N.V NGuyen, C.A Richter, J.R Ehrstein, B.H Lee, J.C Lee – “Spectroscopic ellipsometry characterization of high-k dielectric HfO<sub>2</sub> thin films and the high-temperature annealing effects on their optical properties” - Applied Physics Letters – 80, 1249 (2002).
- ~~~~~ D ~~~~~
- [DUR\_04]: Christophe Durand – Thèse: “Elaboration par PE-MOCVD à injection de couches minces d'oxydes d'Yttrium pour les applications en microélectronique avancée” - Université Joseph Fourier – Grenoble I - (2004).
- ~~~~~ G ~~~~~
- [GAR\_04]: Xavier Garros - thèse:” Caractérisation et modélisation de l'oxyde d'hafnium comme alternative à la silice pour les futures technologies CMOS submicroniques” – Université de Provence, Aix Marseille I (2004).
- ~~~~~ J ~~~~~
- [JCPDS]: fiche JCPDS : International centre for diffraction data , N° 34-0104 (2001).
- [JCPDS']: fiche JCPDS : International centre for diffraction data , N° 21-0904 (2001).

~~~~~ K ~~~~~

[KAT_02]: H. Kato, T. Nango, T. Miyagawa, T. Katagiri, K. S. Seol, Y. Ohki – “Plasma-enhanced chemical vapor deposition and characterization of high-permittivity hafnium and zirconium silicate films” – Journal of Applied Physics – 92 (2), 1106 (2002).

~~~~~ L ~~~~~

[LEE\_02]: S.J. Lee, T.S. Jeon, D.L. Kwong, R. Clark – “Hafnium oxide gate stack prepared by in situ rapid thermal chemical vapor deposition process for advanced gate dielectrics” - Journal of Applied Physics - 92, 5 (2002).

~~~~~ M ~~~~~

[MUS_03]: C. Musgrave, Y. Widjaja, J. Han, E. Garfunkel – “ Atomistic simulations of surface chemical reactions for growing high-k gate stack” - 203rd Meeting of the Electrochemical Society, Paris – 2030 (2003).

~~~~~ S ~~~~~

[SCA\_04] : G. Scarel, S. Spiga, C. Wiemer, G. Tallarida, S. Ferrari, M. Fanciulli – “Trends of structural and electrical properties in atomic layer deposited HfO<sub>2</sub> films” – Materials Science and engineering B – 109, p11 (2004).

[SON\_06] : S.C Song, Z. Zhang, C. Huffman, S.H Bae, J.H Ssim, P. Kirsch, P. Majhi, n. Moumen, B.H Lee – “ Integration issues of high-k and metal gate into conventional CMOS technology” – Thin Solid Films – 504, p170 (2006).

[STE\_02]: A. Stesmans, V.V Afanas'ev – “Si dangling-bond-type defect at the interface of (100)Si with ultrathin layers of SiO<sub>x</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>”- Applied Physic Letters – 80, 1957 (2002).

~~~~~ T ~~~~~

[TAK_04] H. Takeuchi, H. Daewon, T.J. King – “Observation of bulk HfO₂ defects by spectroscopic ellipsometry” - Journal of Vacuum Science and Technology A 22(4), 1337 (2004).

~~~~~ X ~~~~~

[XPS]: [www.xpsdata.com](http://www.xpsdata.com)

~~~~~ Z ~~~~~

[ZHA_02]: X. Zhao, D. Vanderbilt – First-principles study of structural, vibrational, and lattice dielectric properties of hafnium oxide” - Physical review B - 65, 233106 (2002).

CHAPITRE IV

*Propriétés physiques de l'empilement
HfO₂/SiO₂ déposés à 430°C*

SOMMAIRE

I. Etude de l'interface $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$

I.A. Nucléation et démarrage de croissance

I.A.1. Vitesse de croissance

I.A.2. Nucléation

I.B. Analyse de l'interface $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$

I.B.1. Analyse XPS.

I.B.2. Analyse MEIS

II. Croissance des films minces de HfO_2 ($< 5\text{nm}$)

III. Analyse des films de HfO_2 d'une épaisseur supérieure à 5 nm

III.A. Croissance cristalline avec l'épaisseur : analyse par la technique ATR

III.B. Détermination des phases par la technique de diffraction

III.C. Conclusion

IV. Analyse du HfO_2 par la technique d'ellipsométrie spectroscopique

IV.A. Rappel sur les propriétés physiques obtenues

IV.B. Résultats généraux sur l'ellipsométrie spectroscopique dans les UV profonds

IV.C. Confinement quantique autour du seuil d'absorption

IV.D. Analyse des spectres optiques, après le seuil d'absorption, entre 6 et 10 eV

IV.E. Conclusion

V. Performances électriques à 430°C

V.A. Performances électriques du HfO_2

V.A.1. Evaluation de la constante diélectrique

V.A.2. Estimation du couple EOT – densité de courant de fuite

V.A.3. Conclusion

V.B. Influence des recuits sur les performances électriques

V.B.1. Estimation de la constante diélectrique

V.B.2. Evaluation du rapport densité de courant de fuite – EOT

V.B.3. Conclusion

VI. Conclusion du Chapitre IV

Références du Chapitre IV

Nous avons vu que les meilleures conditions pour faire croître le diélectrique HfO₂ correspondaient à des conditions similaires à celles utilisées à 550°C, c'est-à-dire avec un flux de 1700 sccm d'oxygène et une fréquence d'injection faible, de 0,2 Hz. En effet dans ces conditions, les différents profils SIMS ont montré que le taux de carbone dans les films est le plus faible. En se basant sur ces paramètres nous avons tout d'abord étudié la qualité de l'interface HfO₂/SiO₂ lors de la croissance à 430°C. Les mécanismes de croissance et l'évolution des propriétés des films de HfO₂ avec l'épaisseur sont ensuite examinés. L'utilisation des différentes techniques de caractérisations telles que l'ATR, la XRD et l'ellipsométrie spectroscopique dans l'UV profond favorise une analyse fine du matériau. Les caractéristiques physiques établies à cette température de croissance, les propriétés capacitives, en terme de constante diélectrique et du couple (EOT, I_{fuite}) du HfO₂ sont finalement évalués par l'élaboration de capacités.

I. Etude de l'interface HfO₂/SiO₂

Il a souvent été observé de fortes différences de nucléation et de créations d'interface selon la technique de dépôt et la température de croissance. En effet, dans certains cas, suivant la température, des silicates [XIE_04] [ALM_03] [PAR_02][WIL_00] ou encore des siliciures peuvent se former à l'interface entre le matériau « high-k » et le silicium du substrat [CHO_05].

Une analyse fine de l'interface a donc été effectuée, comme pour les couches déposées à une température de 550°C (*chapitre II, paragraphe II.B.*), en couplant différentes techniques telles que l'AFM, l'AR-XPS, et la MEIS.

I.A. Nucléation et démarrage de croissance

I.A.1. Vitesse de croissance

Jusqu'à présent, nous avons examiné l'effet de certains paramètres sur la croissance. Il s'est avéré, comme pour les dépôts effectués à 550°C, que les conditions de croissance optimales pour assurer, entre autres, la reproductibilité des dépôts et un faible taux de carbone, sont obtenues en utilisant une faible

fréquence d'injection (0,2 Hz), ainsi qu'un flux d'oxygène de 1700 sccm. Dorénavant, nous allons étudier l'ensemble des propriétés des films déposés selon ces paramètres de croissance.

Dans le but d'évaluer les mécanismes dominant la croissance, nous avons représenté l'épaisseur en fonction du temps et les vitesses de croissance pour des dépôts effectués à 430°C en fonction du nombre d'impulsions. Les résultats ont été comparés aux croissances du HfO_2 à 550°C (figure IV 1).

Sur la figure IV 1(a) les films déposés à 430°C sont plus épais ce qui implique que la vitesse moyenne de croissance est plus élevée à 430°C qu'à 550°C . La figure IV 1(b) donne accès à la vitesse de croissance instantanée. Elle met en évidence deux tendances, l'une où la vitesse instantanée diminue avec le nombre d'impulsions, l'autre où la vitesse de croissance est constante.

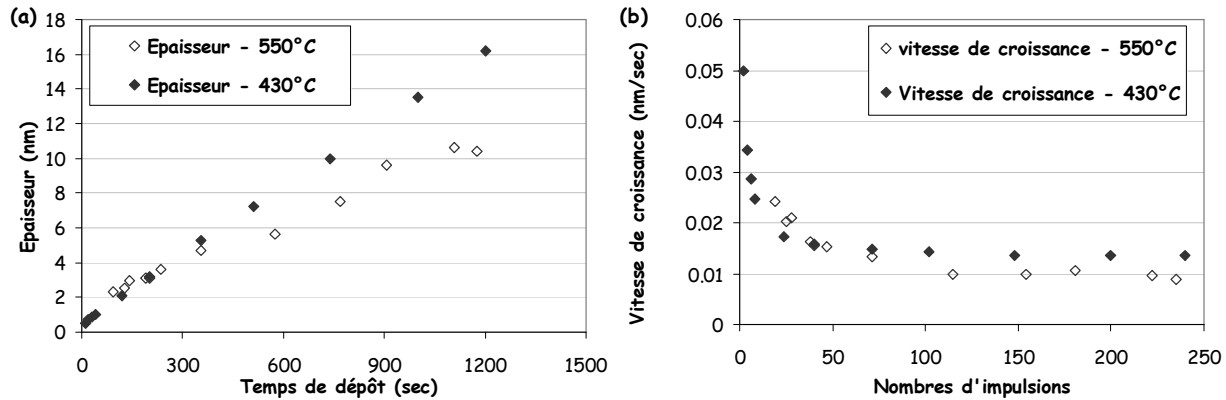


Figure IV 1 : (a) Épaisseur de HfO_2 en fonction du temps pour des dépôts effectués à 430°C et 550°C . (b) Vitesse de croissance du HfO_2 en fonction du nombre d'impulsions.

Les deux régimes de croissance identifiés grâce à la figure IV 1(b), peuvent être exploités de la manière suivante :

- ☞ Si le nombre d'impulsions est supérieur à 50, la vitesse de croissance est constante avec le nombre d'impulsions. Cela peut être interprété comme la croissance monotone du HfO_2 sur le HfO_2 . De plus, la vitesse de croissance à 430°C , d'une moyenne estimée à 0,014 nm/sec, est légèrement supérieure à celle obtenue à 550°C , évaluée à 0,011 nm/sec. Cette différence provient du régime de croissance lié à la température. En effet, à 550°C la croissance dépend de la diffusion des espèces sur le substrat. Elle est plus lente du fait de la compétition entre les réactions d'adsorption et de désorption sur la surface. A basse température, nous avons vu que la croissance est limitée par la cinétique de réaction.

Entre 2 et 50 impulsions, un régime de croissance transitoire est identifié, où la vitesse de croissance diminue rapidement quand le nombre d'impulsions augmente. La vitesse de croissance passe de 0,05 nm/sec pour 2 impulsions, à 0,017 nm/sec pour 24 impulsions. On suppose que cette diminution est liée à la croissance du HfO₂ sur SiO₂. L'adsorption de l'hafnium semble supérieure à celle observée lors du régime permanent décrit auparavant. On émet l'hypothèse qu'il existe une affinité supérieure entre les molécules du précurseur pour les sites d'adsorption de la surface SiO₂. Ainsi, plus la surface SiO₂ se recouvre de HfO₂, plus la croissance ralentit du fait de la diminution de la contribution de la surface d'échange durant l'adsorption du précurseur [AAR_99]. De plus, nous avons vu dans les paragraphes précédents qu'une plus forte concentration de carbone et des fragments organiques sont détectés au niveau de l'interface HfO₂/SiO₂. Il est donc possible que la croissance, plus rapide pour les premières impulsions, favorise l'incorporation de ces impuretés.

I.A.2. Nucléation

Des mesures AFM ont été effectuées afin d'observer l'évolution de la rugosité RMS en fonction du nombre d'impulsions à 430°C (figure IV 2). La surface des échantillons a été balayée sur des dimensions de 500 x 500 nm².

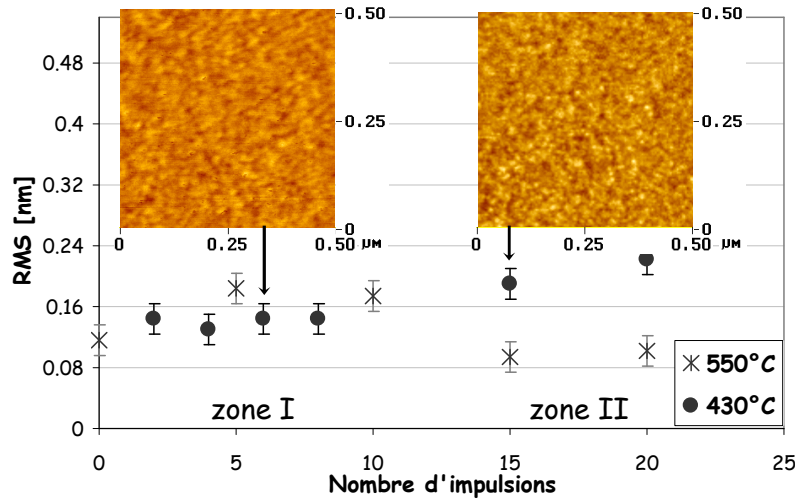


Figure IV 2 : Mesure des rugosités RMS (issues de l'imagerie AFM) en fonction du nombre d'impulsions, pour des dépôts effectués à 430°C. La rugosité RMS pour du HfO₂ déposé à 550°C est représentée pour comparaison, et les images AFM pour 6 et 15 impulsions sont aussi représentées.

Les rugosités sont aussi comparées avec celles obtenues à 550°C. Lorsque le nombre d'impulsions varie entre 2 et 8, la rugosité RMS évaluée est globalement constante, de l'ordre de $0,15 \pm 0,2$ nm. Pour

15 et 20 impulsions, la rugosité augmente respectivement à $0,19 \pm 0,2$ nm et $0,22 \pm 0,2$ nm. A l'inverse de ce qui est observé pour les dépôts effectués à 550°C, à 430°C la rugosité est plus faible quand le nombre d'impulsions est inférieur à 10 (que l'on nommera zone I), et elle plus élevée quand le nombre d'impulsion est supérieure à 10 (zone II).

La figure IV 3 illustre ces différences. Des images AFM, pour 20 impulsions de HfO₂ déposé à 430°C et 550°C, sont comparées. Sur la figure la taille des îlots relatifs au HfO₂ semblent plus petits lors de la croissance à 430°C (figure IV 3(a)) que ceux obtenus à 550°C (figure IV 3(b)).

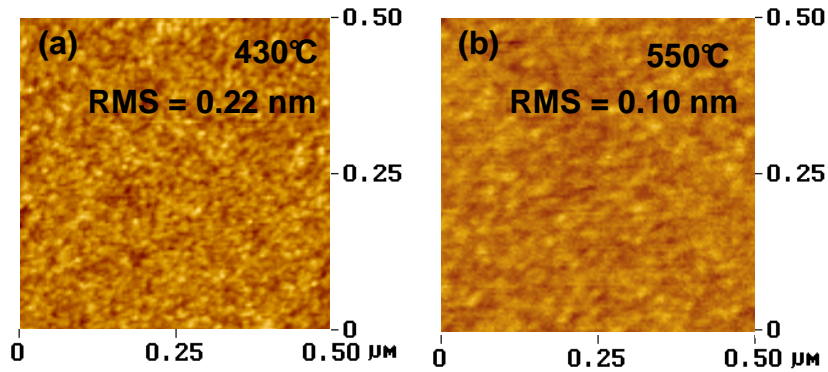


Figure IV 3 : Images AFM pour 20 impulsions de HfO₂ déposé à 430°C (figure a) et 550°C (figure b).

Concernant la zone I, la taille des îlots de HfO₂ est très petite. Dans ce cas, on suppose que le recouvrement du substrat, par le matériau diélectrique, n'est pas complet. Ainsi pendant les 10 premières impulsions, même si la densité des îlots a tendance à augmenter, la rugosité RMS reste constante du fait de l'absence de recouvrement du substrat. Ensuite, quand le nombre d'impulsions augmente, les îlots se rejoignent et la rugosité mesurée évolue.

Pour la zone II, la plus forte rugosité RMS peut s'expliquer par le fait que la taille des îlots, très petits et très nombreux, engendre une forte variation de la pointe AFM entre le minimum et le maximum local.

Il apparaît que la nucléation à basse température est très différente de celle à 550°C. Les sites d'adsorption du substrat sont probablement activés thermiquement (à plus haute température). Ainsi, plus la température augmente plus l'adsorption du HfO₂ est rapide, et plus vite croissent les îlots.

I.B. Analyse de l'interface HfO₂/SiO₂

Comme dans le *chapitre II*, pour les dépôts à 550°C, des techniques haute résolution ont été employées pour analyser l'interface. L'objectif est d'identifier les états de liaisons et de déterminer la composition chimique de l'interface HfO₂/SiO₂. L'échantillon analysé est déposé à 430°C, et son épaisseur (l'empilement total HfO₂ et SiO₂) a été estimée à 2,6 nm par ellipsométrie spectroscopique visible.

I.B.1. Analyse XPS

L'utilisation de la technique XPS a permis d'évaluer le rapport [O]/[Hf] grâce à l'acquisition des spectres de niveau de cœur de l'Oxygène 1s et de l'hafnium 4f. En suivant la même logique que dans le *chapitre II*, le calcul des concentrations atomiques de ces éléments permet d'estimer le rapport [O]/[Hf] à 1,5 pour les films déposés à 430°C (contre 1,7 à 550°C).

Le spectre de niveau de cœur Si 2p (figure IV 4) a été décomposé en 5 contributions relatives au substrat de silicium (Si⁰) et à ses différents états partiellement oxydés (Si¹⁺, Si²⁺ et Si³⁺) et complètement oxydés (Si⁴⁺ ou SiO₂).

Comme dans le *chapitre II, paragraphe II*, la composante Si³⁺ est décalée vers les hautes énergies de liaisons. L'écart énergétique mesuré est de 2,9 eV. Ce décalage est identifié comme un mélange de l'état sous-oxydé Si³⁺ et de la présence de liaisons Si-O-Hf (composante Si^{*}).

D'autre part, en utilisant l'équation [II.3] du chapitre II, l'épaisseur de l'interface est évaluée à 0,8 nm ± 0,2 nm (comme à 550°C).

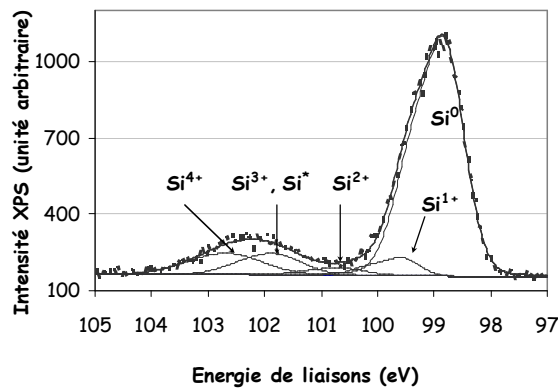


Figure IV 4: Spectre de niveau de coeur du Si 2p acquis à un angle d'incidence de 75°, pour un échantillon de HfO₂ déposé à 430°C.

I.B.2. Analyse MEIS (diffusion des ions d'énergie moyenne)

Le spectre en énergie des ions rétrodiffusés mesuré sur 2,6 nm de HfO₂ (semblable à celui obtenu à 550°C) est présenté en Annexe IX.

Les analyses des spectres MEIS ont été effectuées en considérant le rapport [O]/[Hf] de 1,6 évalué précédemment. L'analyse de la simulation indique que les mesures d'interface estimées par les techniques MEIS et XPS sont concordantes. En effet, l'interface SiO₂ est estimée à $0,80 \pm 0,10$ nm par la technique MEIS. Le film de HfO₂ est modélisé avec une épaisseur de $1,55 \pm 0,10$ nm. Cette modélisation est en accord avec les 2,6 nm d'épaisseurs obtenues par ellipsométrie spectroscopique.

L'image TEM, vue en coupe de l'échantillon, confirme ce résultat (figure IV 5). La figure permet de distinguer un empilement défini par trois régions : le substrat de silicium, l'interface SiO₂ (amorphe) et le film de HfO₂. D'après le TEM, les films de SiO₂ et de HfO₂ sont uniformes et mesurent, respectivement, $1,0 \pm 0,2$ nm et $1,7 \pm 0,2$ nm.

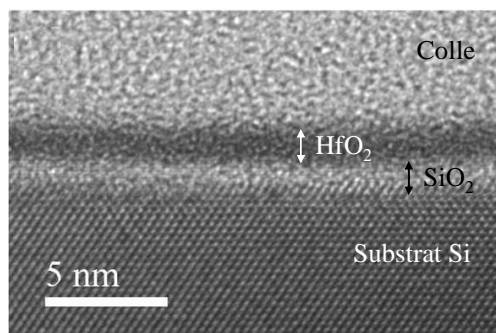


Figure IV 5: Image TEM vue en coupe de l'empilement Si/SiO₂/HfO₂.

Comme lors de notre analyse à 550°C, pour acquérir des informations sur la composition chimique de l'interface, les spectres MEIS obtenus à 430°C sont principalement étudiés au niveau de la queue représentative de l'élément hafnium (front descendant de l'élément Hf observé sur le spectre MEIS global).

Les deux modèles qui ont été établis à 550°C, pour simuler la composition de l'interface, sont appliqués à cet échantillon. Le premier modèle considère une interface composée d'un silicate d'hafnium Hf-O-Si. Le second modèle simule la présence d'une rugosité d'interface entre HfO₂ et SiO₂. Le raisonnement, qui a été effectué pour un échantillon déposé à 550°C (*chapitre II*), a été appliqué pour l'échantillon déposé à 430°C.

En considérant la présence d'une interface en silicate d'hafnium le spectre est simulé avec des épaisseurs de 0,5 nm, 1,0 nm et 1,5 nm. Dans le cas prenant en compte la présence de rugosité d'interface, les épaisseurs modélisées sont de 0,25 nm, 0,5 nm et 1 nm. A noter que les spectres sont systématiquement comparés avec la simulation d'une interface HfO₂/SiO₂ abrupte. Les spectres et leurs modèles sont représentés en Annexe IX.

Pour le modèle en présence d'une interface de silicate, le meilleur résultat est obtenu en utilisant le film de silicate le plus mince, d'une épaisseur de 0,5 nm. Ainsi, nous en déduisons que l'épaisseur maximale de silicate est de 0,5 nm. Dans le second cas, la meilleure simulation est obtenue en considérant une rugosité à l'interface de 0,25 nm. Pour ces deux types de modélisation, les épaisseurs obtenues sont très faibles, proches du cas où l'interface HfO₂/SiO₂ est abrupte. Finalement, dans le but d'affiner cette étude, les deux effets sont combinés, c'est-à-dire qu'une rugosité à l'interface de 0,25 nm est simulée en présence d'un film de silicate d'hafnium de 0,5 nm d'épaisseur. Le résultat est présenté sur la figure IV 6.

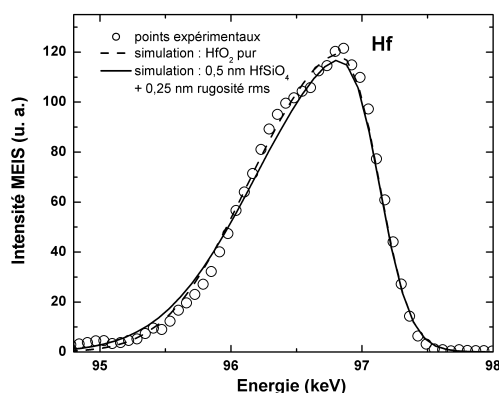


Figure IV 6 : Spectre MEIS des atomes d'hafnium pour un film de HfO₂ déposé à 430°C. Le spectre expérimental est comparé avec un film pur de HfO₂, et en combinant à la fois la présence d'une rugosité de 0,25 nm d'interface et d'une couche de silicate de 0,5 nm.

En combinant ces informations avec les résultats XPS, où le sous-oxydes Si³⁺ et la composante Si^{*} sont indissociables, il est possible d'analyser sa contribution au niveau de l'interface. En effet, en utilisant les aires du spectre de niveau de cœur Si 2p, normalisées à la concentration atomique du spectre (obtenu par la simulation), il est possible de mesurer la concentration relative de chaque sous-oxyde. L'ensemble est résumé dans le tableau IV 1. Dans le tableau, les concentrations relatives pour un dépôt à 430°C et 550°C sont mesurées pour comparaison. En particulier, la contribution (Si³⁺, Si^{*}) est estimée à 32% de la contribution totale du spectre, pour des dépôts effectués à 430°C (25% pour des dépôts à 550°C). La technique XPS, qui permet d'évaluer l'épaisseur de l'interface, indique que celle-ci mesure 0,80 ± 0,10 nm d'épaisseur. En conséquence, la concentration de la contribution « Si³⁺, Si^{*} » correspond à 32% de cette

épaisseur. Autrement dit, la contribution des liaisons Hf-O-Si, par rapport au SiO₂, est estimée à 0,26 nm ± 0,05 nm (contre 0,28 ± 0,05 nm à 550°C).

| Température de dépôt
(°C) | Concentration relative en silicium (%) | | | | |
|------------------------------|--|--|------------------------|---|---|
| | Si ⁰
(Si-Si) | Si ¹⁺ + Si ²⁺
(SiO _x) | Si ³⁺ + Si* | Si ⁴⁺
(SiO ₂) | Rapport (Si ³⁺ + Si*) /
(Si ¹⁺ + Si ²⁺ + Si ³⁺ + Si ⁴⁺ + Si*) |
| 550 | 12,3 | 1 | 1,1 | 2,2 | 0,25 |
| 430 | 15,2 | 1,5 | 1,6 | 1,9 | 0,32 |

Tableau IV 1: Concentration des différents sous-oxydes du silicium, issue du spectre de niveau de cœur du Si 2p mesurée par la technique AR-XPS pour un angle d'incidence de 75°.

Il est nécessaire de rappeler qu'une rugosité RMS de 0,25 nm est couramment obtenue à la surface de l'oxyde SiO₂. En conséquence, comme identifié au *chapitre II*, la quantité de liaisons du type Hf-O-Si détectée par la méthode XPS, est surestimée.

En conclusion, lors des dépôts du HfO₂ sur un oxyde chimique SiO₂, une interface HfO₂/SiO₂ se crée, ce qui engendre inévitablement des liaisons, en faible quantité, du type Hf-O-Si. L'hypothèse de la création d'une couche de silicate à l'interface est donc éliminée au profit de la génération d'une interface HfO₂/SiO₂ abrupte (en considérant la faible rugosité). La croissance du HfO₂ par la technique MOCVD pulsée conserve la qualité de l'interface de départ, quelle que soient les conditions de dépôt.

II. Croissance des films minces de HfO₂ (< 5nm)

Dans le *chapitre III*, il a été observé que la croissance des films de HfO₂ est beaucoup plus rapide lors des premiers nanomètres. L'hypothèse principale est liée à la surface de départ, le SiO₂, qui favorise la nucléation du HfO₂. Ensuite, lorsque l'épaisseur du film augmente et que la croissance s'effectue sur HfO₂ uniquement, la vitesse de croissance se stabilise.

L'analyse ATR du matériau en fonction de l'épaisseur permet de visualiser les différentes structures obtenues en fonction de l'épaisseur de HfO₂ déposée (figure IV 7). Sur la figure, les spectres ATR de films variant de 4,8 nm à 8,3 nm d'épaisseur sont tracés. Un film de 4,7 nm d'épaisseur, déposé à 550°C, est représenté pour comparaison. Le spectre de la couche de 4,8 nm se trouve dans une structure amorphe de part sa large bande d'absorption dans la région 650-800 cm⁻¹. Sur le spectre du film de 6,1 nm

d'épaisseur deux maxima sont observés, un pour un nombre d'onde de $700,0\text{ cm}^{-1}$ et l'autre de $759,8\text{ cm}^{-1}$. Dans ce cas, la couche se cristallise. Finalement, le film de $8,3\text{ nm}$ de HfO_2 présente deux bandes d'absorptions distinctes, l'une pour un maximum d'absorbance situé à $690,4\text{ cm}^{-1}$ et l'autre pour un maximum de $775,2\text{ cm}^{-1}$. Cet échantillon est totalement cristallisé. Nous supposons que la variation de l'écartement des maxima des bandes d'absorptions est liée au changement de l'état de contrainte dans la structure cristallisée avec l'augmentation de la taille des grains (lorsque l'épaisseur du film augmente).

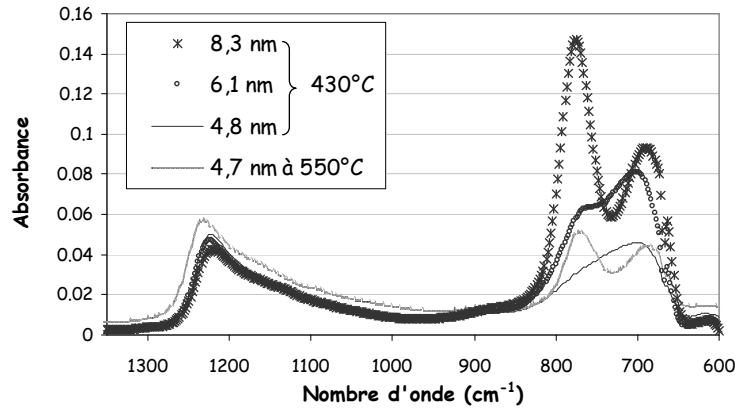


Figure IV 7 : Spectres ATR en fonction de l'épaisseur pour des films déposés à 430°C . Le film de $4,7\text{ nm}$ de HfO_2 déposé à 550°C est placé pour comparaison.

L'épaisseur, en plus de la température, a un effet sur la cristallisation des couches. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le chapitre suivant. En ce qui concerne les films d'une épaisseur inférieure à 5 nm , des fortes différences sont observées suivant la température de dépôt. En effet, le film de $4,7\text{ nm}$ de HfO_2 déposé à 550°C présente deux bandes d'absorption situées à $682,3\text{ cm}^{-1}$ et $773,3\text{ cm}^{-1}$, caractéristiques du matériau polycristallin, tandis que pour la même épaisseur, le film déposé à 430°C présente une structure amorphe.

La figure IV 8(a) permet de décorréliser les contributions des bandes d'absorption dans la gamme de longueur d'onde correspondant au HfO_2 , pour les deux échantillons déposés à 550°C et 430°C . L'échantillon, élaboré à une température de 430°C , présente un large spectre d'absorption décomposé en deux bandes, l'une à $698,1\text{ cm}^{-1}$ et l'autre à $759,9\text{ cm}^{-1}$, soit une différence entre les deux de $61,8\text{ cm}^{-1}$. L'échantillon déposé à 550°C est traité de manière identique et donne une bande d'absorption à $692,3\text{ cm}^{-1}$ et une autre à $769,5\text{ cm}^{-1}$, soit un écart d'une valeur de $77,2\text{ cm}^{-1}$. Nous en déduisons que le matériau

atteint une configuration polycristalline lorsque l'écart entre les maxima d'absorption relatif au HfO₂ est supérieur à 77 cm⁻¹. Cet effet sera repris et détaillé dans le *chapitre V*.

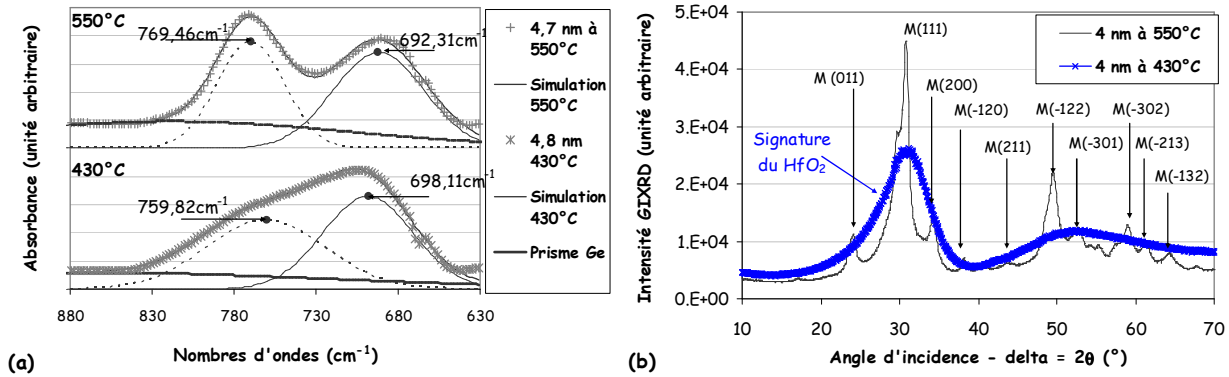


Figure IV 8: (a) Spectres ATR des échantillons de 4,7 nm déposés à 550°C et 4,8 nm déposés à 430°C. Les bandes du spectre d'absorptions ont été décorrélés dans la gamme de longueur d'ondes caractéristique du matériau HfO₂. (b) Spectre GIXRD pour des films de HfO₂ de 4,6 nm déposés à 550°C et 5 nm déposés à 430°C.

La figure IV 8(b) représente le diagramme en incidence rasante GIXRD (Grazing Incidence X-Ray Diffraction) de 4 nm de HfO₂ déposé à 550°C, et d'un film de 4 nm d'épaisseur déposé à 430°C. Ces diagrammes XRD, réalisés à l'ESRF (Installation Européenne de Rayonnement Synchrotron, lignes ID 01) permettent de sonder des films très minces, de l'ordre du nanomètre. Le spectre de l'échantillon déposé à 550°C présente des pics de diffractions relatifs à la phase monoclinique (*chapitre II*). L'échantillon déposé à 430°C, légèrement plus épais, ne présente pas les mêmes caractéristiques. En effet, on observe deux larges bandes qui englobent le spectre précédent. Ces larges bandes n'impliquent pas de structure ou d'orientation cristalline, elles sont caractéristiques de la signature du matériau HfO₂, autrement dit le matériau est amorphe. Il est cependant nécessaire de souligner que les techniques de diffraction des rayons X ne sont pas très sensibles à la présence de nano-cristaux du fait de la faible interaction des rayons X avec le réseau [ZOL_05]. La technique TEM qui consiste en l'interaction (forte) des électrons avec le réseau du matériau est bien plus efficace pour observer ces cristallites. En effet, l'image TEM de l'empilement HfO₂/SiO₂/Si de la figure IV 9, pour un film de 4 nm de HfO₂ déposé à 430°C permet d'identifier des nano-cristaux de HfO₂ noyés dans la matrice de HfO₂ (Figure IV 9(b) et zones encadrées). La taille de ces cristallites, perpendiculairement à la surface, a été estimée, par TEM, à 3,7 nm d'épaisseur. En outre la taille de grain est trop faible pour permettre d'identifier la phase à laquelle il appartient. La figure confirme la présence d'inclusions cristallines. En effet, la vue de dessus met en évidence la présence d'un grain, d'un diamètre d'environ 5 nm, inclus dans la matrice amorphe.

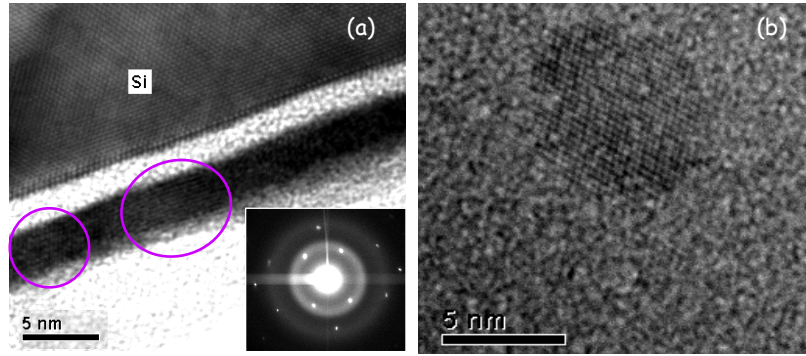


Figure IV 9: (a) Figure TEM vue en coupe de 4 nm de l'empilement $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ déposé à 430°C . L'insert en bas à droite représente la figure de diffraction de cet échantillon. Les anneaux de diffraction correspondent au matériau HfO_2 et les spots observés sont identifiés comme la diffraction du réseau cristallin du substrat de silicium. (b) Figure TEM vue de dessus, dans la structure amorphe, un grain d'environ 5 nm de diamètre est identifié.

La figure TEM confirme que la structure du HfO_2 est globalement amorphe. En effet, la figure de diffraction (insert de la figure IV 9(a)), montre des anneaux de diffraction, relativement diffus. On remarque aussi, dans l'insert de la figure, des spots de diffraction identifiés comme la diffraction du réseau de silicium du substrat.

Lors des dépôts effectués à 550°C , la figure TEM indique clairement que 4 nm de HfO_2 est polycristallin dans sa phase monoclinique (*paragraphe I.D du chapitre II*). Pour la même épaisseur, la comparaison des différentes techniques de caractérisation mène à la conclusion que la structure de la matrice, pour des films déposés à 430°C , est amorphe, avec des inclusions de nano-cristaux de HfO_2 . Ces cristaux sont d'une taille trop faibles pour être observés par les techniques autres que le TEM.

III. Analyse des films de HfO_2 d'une épaisseur supérieure à 5 nm

III.A. Croissance cristalline avec l'épaisseur : analyse par la technique ATR

L'analyse infra-rouge a été utilisée afin d'examiner l'évolution de la structure du matériau avec l'épaisseur. L'ensemble des résultats est présenté sur la figure IV 10. Les spectres ATR sont représentés pour des films de HfO_2 variant de 4,8 nm à 16,3 nm d'épaisseur. Comme observé précédemment, la forme des spectres évolue avec l'épaisseur déposée. Ainsi, sur la figure IV 10(a), les films de 4,8 nm à 6 nm de HfO_2 se trouvent dans une structure amorphe ou composés de nano-cristaux. Quand le film atteint 6,1 nm,

la deuxième bande d'absorption (située vers 760 cm^{-1}) relative à la cristallisation du matériau apparaît. Cela signifie que la densité des cristaux ou leur taille est suffisamment élevée pour que la technique détecte une forme d'organisation cristalline. Au delà de cette épaisseur, la deuxième bande d'absorption domine de plus en plus jusqu'à l'obtention d'un matériau totalement polycristallin, comme observé pour le film de $7,6\text{ nm}$. Au-delà de cette épaisseur, l'intensité des bandes d'absorption augmente avec l'épaisseur (figure IV 10(b)). L'observation de la position des maxima des bandes d'absorption (annotés pic 1 et pic 2) montre que l'écartement entre les deux bandes est globalement constant.

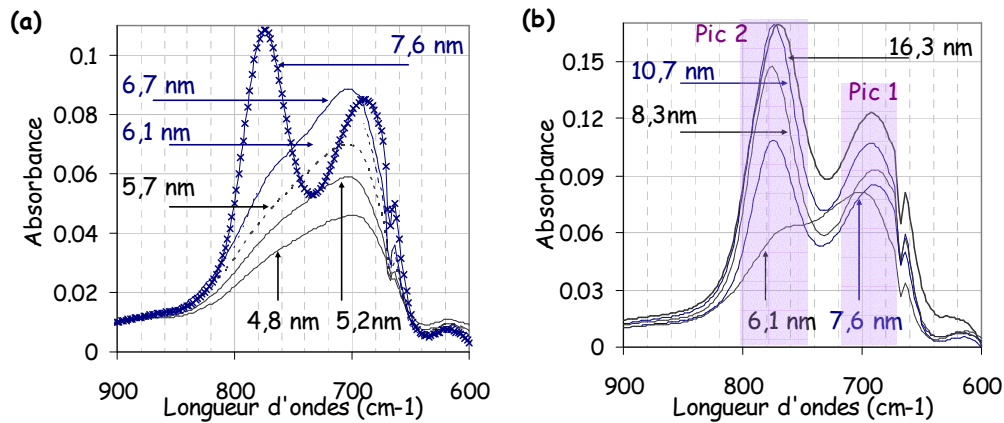


Figure IV 10: Spectres ATR en fonction de l'épaisseur de HfO_2 lors des dépôts effectués à 430°C . (a) Spectres ATR pour des films d'une épaisseur variant de $4,8$ à $7,6\text{ nm}$. (b) pour des épaisseurs variant de $6,1$ à $16,3\text{ nm}$.

Finalement, afin de suivre l'évolution des déplacements des bandes d'absorption avec l'épaisseur, les spectres ATR ont été décomposés, à l'aide d'un logiciel de simulation, en deux contributions correspondantes au « pic 1 » et au « pic 2 ». Plus précisément, les maxima des bandes d'absorptions ont été tracés en fonction de l'épaisseur du film (figure IV 11). Sur cette figure, trois zones sont identifiées :

- ☞ La première, jusqu'à 6 nm d'épaisseur, correspond à un écartement entre les deux pics de l'ordre de 62 cm^{-1} , où le diélectrique a été identifié comme amorphe ou nano-cristallisé.
- ☞ La deuxième, entre 6 nm et 8 nm d'épaisseur, est une zone intermédiaire, qui correspond au moment où l'on commence à distinguer la contribution du « pic 2 ». Cette zone est analysée comme une région de transition cristalline entre l'état amorphe et la phase cristalline du HfO_2 . Il est difficile de préciser avec exactitude l'épaisseur pour laquelle le film va se transformer en polycristal, du fait que les deux contributions sont encore fortement corrélées.
- ☞ La dernière zone est définie lorsque les deux bandes d'absorptions sont distinctes, et quand l'écart entre le « pic 1 » et le « pic 2 » est de l'ordre de 84 cm^{-1} .

En conséquence, il est possible d'identifier, par la technique ATR l'évolution de la nature cristalline du matériau grâce à l'écartement des maxima des bandes d'absorption. La détermination des phases, lorsque les films sont cristallisés, doit être effectuée.

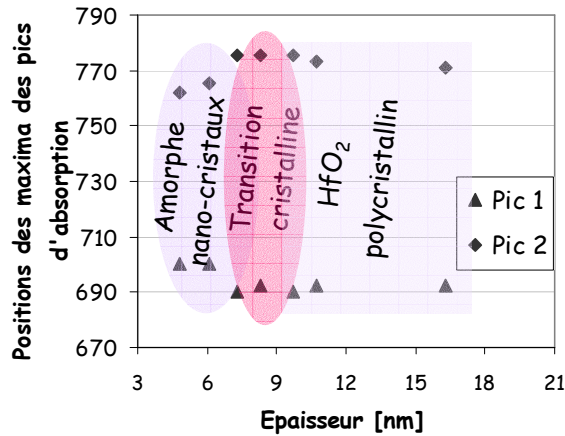


Figure IV 11: Résultats de simulations des spectres ATR. Les maxima des bandes d'absorption sont tracés en fonction de l'épaisseur de HfO₂.

III.B. Détermination des phases par la technique XRD

L'utilisation de la technique XRD, sur des films épais (> 8 nm), apporte des précisions sur les phases obtenues lorsque les films sont polycristallins.

Les échantillons analysés correspondent à 9 nm, 16,3 nm et 100 nm de HfO₂ déposé à 430°C (figure IV 12). Dans les trois cas, le matériau présente des pics de diffraction, et l'utilisation des fiches JCPDS permet d'attribuer aux pics de diffractions la ou les phases, ainsi que les plans cristallins, auxquelles ils appartiennent.

Les échantillons de 9 et 16 nm d'épaisseurs sont constitués d'un mélange des phases orthorhombique et monoclinique. Le film de 9 nm présente deux pics de structure très intenses pour un angle 2θ de 28,87° et 30,67°, et des pics de diffraction beaucoup moins intenses pour des angles plus élevés. Sur cet échantillon la proportion de la phase orthorhombique paraît majoritaire par rapport à la phase monoclinique [WIE_04].

Le diagramme de diffraction du film de 100 nm indique que la structure du HfO₂ continue d'évoluer avec l'épaisseur. On constate, sur ce diagramme, l'apparition de nouveaux pics et la disparition de certains pics observés auparavant. En particulier, la présence de grains dans la phase orthorhombique

n'est plus détectée. Le matériau est polycristallin, sans orientation préférentielle et uniquement dans la phase monoclinique du HfO_2 .

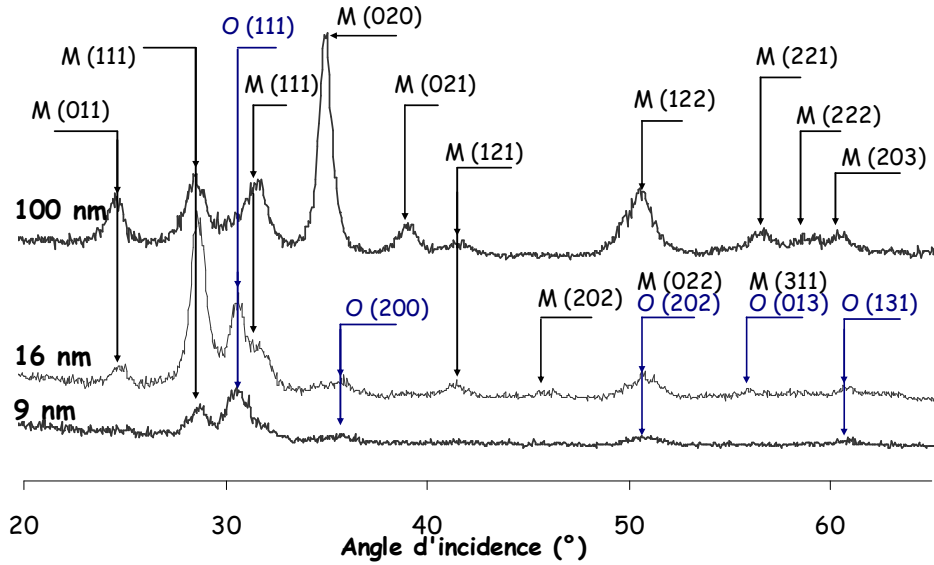


Figure IV 12: Diagrammes XRD en fonction de l'épaisseur de HfO_2 déposé à 430°C . Les pics de diffraction ont été indexés en fonction de leurs orientations cristallines. La lettre –M- correspond à la phase monoclinique et –O- à la phase orthorhombique.

Finalement, en utilisant l'équation de Scherrer [II 1], et sachant que la longueur d'onde de la raie k_α du cuivre est de $0,1511 \text{ nm}$ (longueur d'onde du faisceau incident utilisé en XRD), il est possible d'évaluer la taille des grains de ces couches. L'équation a été appliquée sur la raie la plus intense, ce qui au vu de la polycristallinité, donne la taille du grain de cette orientation.

La taille des grains, estimée pour les trois échantillons, est la suivante :

- ☞ Pour une épaisseur de 9 nm de HfO_2 , le pic orienté O [111] indique que les grains atteignent approximativement $8,4 \text{ nm}$.
- ☞ Pour $16,3 \text{ nm}$, la taille des grains du pic orienté M [111] est estimé à 12 nm .
- ☞ Pour l'échantillon de 100 nm , la taille des grains orientés M [020] est évaluée à $13,8 \text{ nm}$.

Ainsi, la taille des grains augmente avec l'épaisseur du film. On observe que leur taille est proche de l'épaisseur de la couche pour des films de l'ordre de 10 nm . Dans cette gamme d'épaisseur, on suppose que la croissance des films est colonnaire. Au delà de cette gamme d'épaisseur, la taille des grains n'évoluent plus et le matériau devient stoechiométrique. Ce changement de structure peut-être attribué à un changement des états de contraintes du matériau lorsque celui-ci se rapproche du matériau massif.

III.C. Conclusion

La cristallisation des films de HfO₂ déposé à 430°C semble être générée par la présence des nano-cristaux qui gagnent en volume et en nombre lorsque le film croît. Cet effet est généralement observé pour des films minces de HfO₂ où les polymorphes, métastables évoluent grâce à la taille des grains [AAR_00]. La zone de transition entre l'état amorphe et la phase cristalline a pu être établie pour des films dans la gamme d'épaisseur de 6 à 8 nm. Cette transition est évaluée, en ATR, au moment où les bandes d'absorptions se distinguent l'une de l'autre et correspondent à un écart entre les maxima des pics d'absorption relatifs au HfO₂ de l'ordre de 77,2 cm⁻¹.

Lorsque les films atteignent une configuration cristalline, le matériau continue d'évoluer. Pour des films inférieurs à 9 nm, il est constitué principalement d'un mélange des phases orthorhombique et monoclinique, avec une prépondérance pour la phase orthorhombique. Ensuite, entre 9 et 20 nm, le matériau est toujours constitué de ce mélange de phases. Cependant, la croissance du film favorise l'apparition de nouveaux pics de diffraction attribués à la phase monoclinique. Finalement, alors que le film devient très épais, la structure cristalline obtenue est purement monoclinique.

En conséquence, entre 1 et 15 nm de HfO₂, la croissance du film est métastable par rapport au matériau massif, c'est-à-dire que le matériau se trouve dans une phase intermédiaire, et cherche à se stabiliser dans la phase monoclinique du HfO₂.

IV. Analyse du HfO₂ par la technique d'ellipsométrie spectroscopique

Les différentes analyses ont montré qu'il est possible d'obtenir des films amorphes ou nano-cristallisés et des films composés d'un mélange des phases orthorhombique et monoclinique. Selon l'épaisseur déposée, on s'attend donc à ce que les propriétés optiques soient différentes.

Les échantillons étudiés dans ce paragraphe ont été choisis en fonction de leur structure. Ainsi des échantillons de 3 nm, de 9 nm et de 12,7 nm, déposés à 430°C, sont caractérisés puis comparés à des échantillons déposés à 550°C d'une épaisseur de 3,5 nm et 10 nm. Ainsi les films de 3 et 3,5 nm sont identifiés comme amorphe ou nano-cristallisé. Le film de 9 nm est polycristallin avec un mélange de phases préférentiellement orthorhombique. Le film de 12,7 nm contient un mélange majoritairement monoclinique et le film de 10 nm déposé à 550°C se trouve dans la phase monoclinique.

IV.A. Rappel sur les propriétés physiques obtenues

L'analyse AR-XPS permet d'analyser les liaisons chimiques de ces films. Dans le but de sonder le film de HfO₂ (sans l'interface), les analyses ont été effectuées pour un angle d'incidence de 35°, pour les échantillons les plus épais, et de 10°, pour les échantillons les plus minces. Les spectres de niveaux de cœur sont représentés dans l'annexe X et les mesures du rapport [O]/[Hf] sont résumées dans le tableau IV 2. Le tableau résume aussi les propriétés physiques du matériau en fonction de l'épaisseur mais aussi de la température. Dans tous les cas, pour des épaisseurs inférieures à 10 nm, le matériau est sous-stoechiométrique.

| Température de dépôt (°C) | Epaisseur (nm) | Structure | Rapport [O]/[Hf] | Taille des grains (nm) | Densité des films (g/cm ³) |
|---------------------------|----------------|------------------------------|------------------|------------------------------------|--|
| 430 | 3,5 | Amorphe/ Nano-cristallisé | 1,3 | des inclusions cristallines < 3 nm | 8,6 |
| | 9 | Orthorhombique/ Monoclinique | 1,9 | 8,4 | 9,3 |
| | 12,7 | Orthorhombique/ Monoclinique | 1,9 | 10 | - |
| 550 | 3 | Amorphe/ Nano-cristallisé | 1,6 | des inclusions cristallines < 3 nm | 9,4 |
| | 10 | Monoclinique | 1,7 | 8 | 9,7 |

Tableau IV 2: Tableau récapitulatif des propriétés physiques des couches selon leurs températures de croissance et leurs épaisseurs.

IV.B. Résultats généraux sur l'ellipsométrie spectroscopique dans les UV profonds

La loi classique Tauc-Lorentz (TL) (Annexe II), dans la gamme d'énergie de 1,5 à 8 eV a été utilisée pour mesurer l'épaisseur des films. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, respectivement ϵ_1 et ϵ_2 , sont représentées sur la figure IV 13. Dans le but de simplifier l'analyse, une nomenclature a été établie pour les échantillons. Ainsi le matériau est identifié par sa structure amorphe (A), monoclinique (M). Pour le mélange des phases orthorhombique et monoclinique nous utiliserons (OM) quand la phase orthorhombique domine, et (MO) quand c'est la phase monoclinique qui domine. La température est ensuite indiquée, ainsi que l'épaisseur (exprimée en nm). Par exemple l'échantillon A430/3,5 correspond à 3,5 nm de HfO₂ déposé à 430°C, dans une structure amorphe.

L'analyse de la figure IV 13 révèle des fortes différences entre les fonctions diélectriques des différents échantillons. La fonction diélectrique de l'échantillon A430/3,5 présente une large bande d'absorption sans structure optique, comme l'échantillon A550/3, ce qui confirme la structure amorphe du matériau. Pour les échantillons OM430/9,5, MO430/12,7 et M550/10, un épaulement est observé vers les 6 eV, et une deuxième composante TL doit être ajoutée au modèle afin de pouvoir simuler au mieux les films. Ainsi, un modèle à deux TL a été utilisé pour caractériser ces films polycristallins. Rappelons que le modèle de l'oscillateur de Tauc-Lorentz sert à caractériser un matériau amorphe. Dans le cas où le matériau est polycristallin, des transitions optiques apparaissent et nécessitent l'ajout d'une deuxième TL pour modéliser cette contribution.

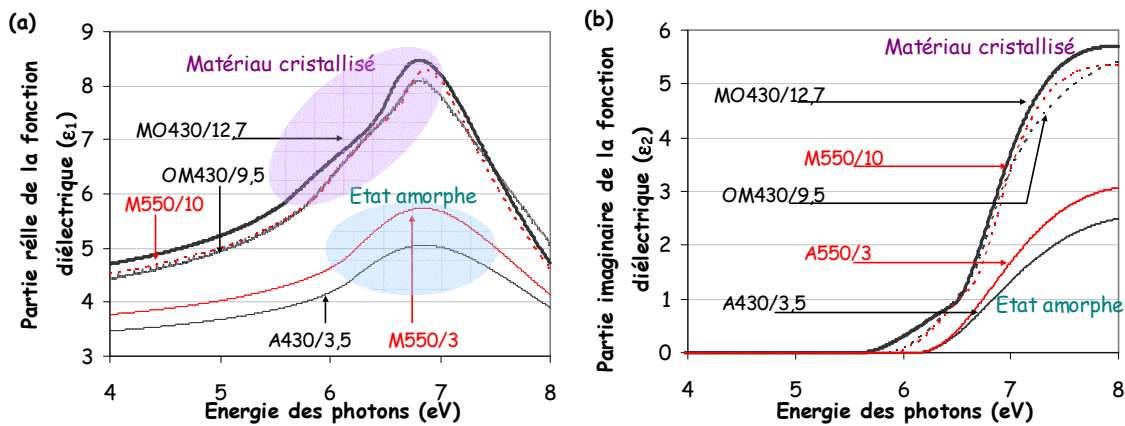


Figure IV 13: Fonction diélectrique ϵ , recalculée à l'aide des modèles TL, en fonction de l'énergie des photons, caractérisant les échantillons en fonction de leurs états cristallins. (a) partie réelle de la fonction diélectrique. (b) partie imaginaire de la fonction diélectrique. Nomenclature : M : monoclinique, O : orthorhombique, A : amorphe.

Sur la figure, les échantillons déposés à 430°C présentent une structure optique en ϵ_1 , moins prononcée (vers les 6 eV), que celle correspondant au dépôt à 550°C. De même, sur la fonction ϵ_2 , la queue proche du seuil d'absorption, entre 5,8 et 6,5 eV a une pente plus accentuée, par rapport aux échantillons déposés à 550°C. Cette gamme d'énergie spectrale apparaît comme une zone de transition critique liée à la nature et la phase cristalline du matériau. Cet effet a été étudié par Cho et al., puis confirmé par d'autres, pour des échantillons recuits [CHO_02][TAK_04][AAR_04]. Pour ces différents auteurs, ces caractéristiques sont associées à l'existence de la phase monoclinique puisque c'est la seule phase identifiée pour leurs échantillons. Ainsi les différences observées pour nos échantillons (OM430/9,5 et MO430/12,7) peuvent être attribuées aux mélanges des deux phases.

IV.C. Confinement quantique autour du seuil d'absorption

La figure IV 13(b) identifie des queues du seuil d'absorption différentes selon l'échantillon. Le confinement quantique, autrement dit le piégeage d'un électron du matériau, peut expliquer ce phénomène. L'hypothèse est que le diélectrique est assimilé à un semi-conducteur à large bande interdite. Plus précisément, quand la taille des grains diminue, les électrons du matériau sont piégés dans les grains. Plus le grain est petit, plus le puits de potentiel est élevé, et plus l'électron a besoin d'énergie pour en sortir. Au final, le confinement quantique augmente ainsi que l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction (E_g).

Concernant le HfO₂, deux arguments jouent en faveur de cette hypothèse :

- ☞ Pour les échantillons déposés en couches minces, un changement de pente près du seuil d'absorption est identifié ainsi qu'une léger décalage du seuil d'absorption (figure IV 13(b)) par rapport au matériau massif [FER_06]. De plus, Les analyses XRD ont démontré que la technique MOCVD en phase liquide pulsée génère des films contenant des grains de taille plus faible (majoritairement inférieure à 10 nm), que d'autres techniques de dépôt. On s'attend donc à ce que la faible taille de nos grains modifie le spectre d'absorption, générant un décalage vers le « bleu » (c'est-à-dire un décalage vers les hautes énergies), du seuil d'absorption quand la taille des grains diminue. Ce décalage est connu, dans la littérature comme un effet de confinement quantique [KOS_99] [LOS_04].
- ☞ Le deuxième argument en faveur de ce phénomène quantique a été mis en évidence par Kosacki. Son étude concernait les films nano-cristallisés de ZrO₂, stabilisé avec 16% d'Yttrium. Il a mis en évidence une relation entre les valeurs de E_g et la taille des grains d_g [IV 1]:

$$E_g = E_g^0 + \frac{h^2\pi^2}{2d_g^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] + \frac{1}{d_g} \left[\text{pol.} - \frac{1.8e^2}{\epsilon} \right] \quad \text{[IV 1]}$$

avec :

E_g^0 la valeur du seuil d'absorption pour le matériau massif avec la plus grande taille de grains

($d_g \geq \infty$),

m_e^* et m_h^* sont les masses effectives des électrons et des trous,

e est la charge de l'électron,

ϵ la constante diélectrique,

et pol. un terme de polarisation.

Finalement en utilisant les résultats de Kosacki la relation prend la forme suivante :

$$E_g(\text{eV}) = 5,62 + \frac{8,68}{d_g^2} + \frac{1,24}{d_g} \quad [\text{IV } 2]$$

La courbe obtenue est représentée sur la figure IV 14. Sur cette courbe nos échantillons (déposés à 430°C et 550°C) sont comparés avec les résultats de Kosacki.

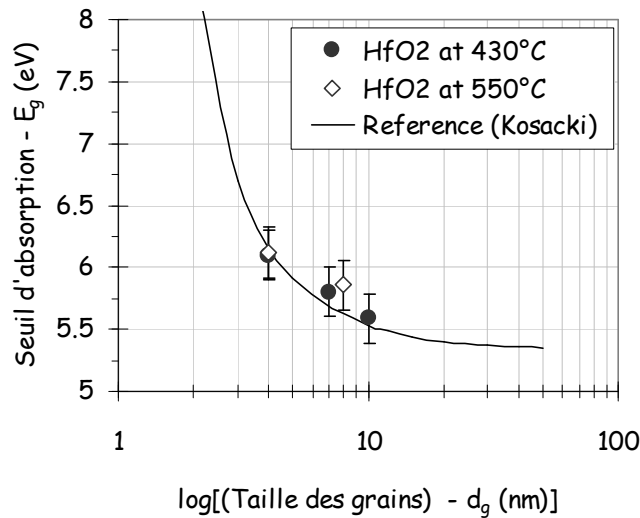


Figure IV 14: Seuil d'absorption en fonction du logarithme de la taille des grains, comparé à la courbe déduite de la théorie du confinement quantique.

En considérant une incertitude de mesure sur E_g de $\pm 0,2$ eV, la tendance générale prédite par ce modèle quantique s'accorde avec nos résultats expérimentaux. La valeur du seuil d'absorption pour les échantillons examinés, est effectivement modifiée selon la taille des grains. En effet, les échantillons amorphes ou nano-cristallisés ont des valeurs de E_g égales à 6,10 eV et 6,12 eV, respectivement pour les films A430/3,5 et A 550/3. Les échantillons polycristallins ont des valeurs de E_g égales à 5,8 eV, 5,59 eV et 5,86 eV, respectivement pour les films OM430/9,5, MO430/12,7 et M550/10. Le décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies pour les films amorphes est caractéristique du confinement quantique. Dans ce cas, le piégeage des électrons dans les inclusions cristallines modifie le spectre d'absorption.

Ce résultat peut aussi expliquer la difficulté à estimer la valeur du spectre en absorption avec les modèles du type TL [*PRI_04*]. En effet, de nombreux auteurs doutent de la nature exacte de l'épaule observé à 6 eV et différentes hypothèses sont proposées : le phénomène appelé dans la littérature « crystal

field splitting », qui correspond au changement de la symétrie des liaisons du cristal. Cet effet se traduit par une dégénérescence en deux ou trois états de transitions de l'état $-d$ [LUC_05][KRU_04]. Il est illustré par les résultats de spectroscopie d'absorption des rayons X** (XAS) figure IV 15.

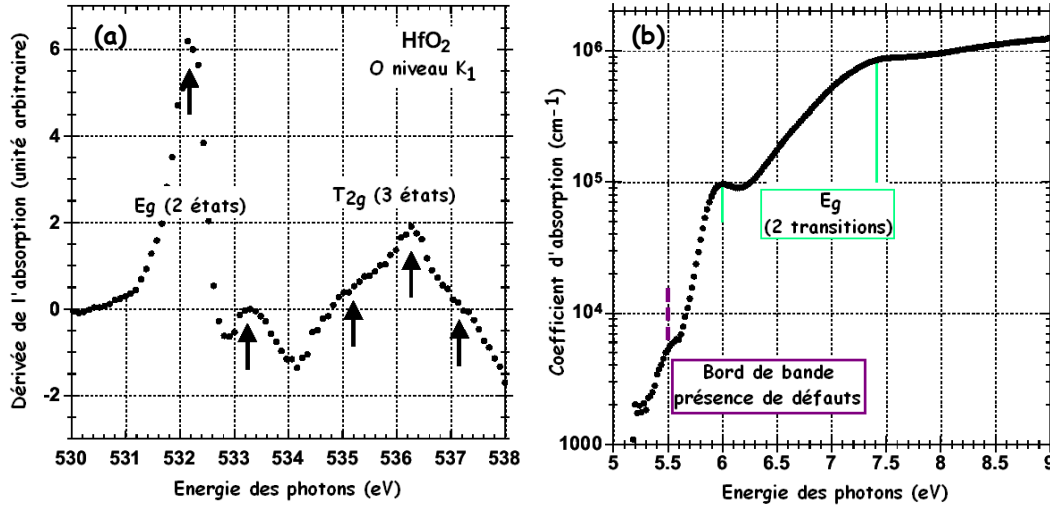


Figure IV 15: Mise en évidence des états dégénérés obtenus par la technique XAS. (a) La dérivée de l'absorption du niveau O K₁ du HfO₂ en fonction de l'énergie des photons indique la présence de 5 niveaux de transitions de l'état $-d$. (b) Le coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie des photons montre les transitions optiques. [LUC_05].

Les autres hypothèses à prendre en compte, hormis le confinement quantique [AAR_04], sont la présence de défauts du type lacune (en oxygène) [SEK_00] ou des impuretés [CHO_02] ou encore l'absorption d'excitons [EDW_03] [ZOLL_05]. Les excitons correspondent à l'apparition d'une structure lorsque l'énergie du photon incident est légèrement inférieure à la largeur de bande interdite du cristal, là où l'on s'attend à ce que le cristal soit transparent au rayonnement. Cette structure s'explique par l'absorption d'un photon et à la création d'un exciton par un processus direct ou indirect. Il s'agit en fait de la création de paires électrons-trous en interaction coulombiennes. On les trouve principalement dans les semi-conducteurs et les isolants. Dans le matériau, les excitons peuvent se propager à travers un cristal en transportant de l'énergie d'excitation, tout en étant électriquement neutres.

** La technique XAS correspond à l'éjection d'un électron de cœur d'un atome choisi dans un matériau. Elle permet ainsi de caractériser l'ordre local dans le matériau. Elle donne accès au seuil d'absorption et à la structure électronique du matériau [ARR_95].

Finalement, les différences de structure cristalline et les effets de l'épaisseur des films, durant la croissance par la technique MOCVD pulsée, se manifestent sous la forme et le caractère abrupt du pseudo seuil d'absorption à 6 eV.

IV.D. Analyse des spectres optiques, après le seuil d'absorption, entre 6 et 10 eV

Grâce à l'utilisation du modèle TL, l'épaisseur des films et la valeur E_g peuvent être extraites. Ces résultats sont ensuite injectés lors de l'utilisation de la méthode d'inversion point par point. Dans la gamme des hautes énergies (6 à 10 eV), les indices optiques, n , k_e et ϵ , sont obtenus par cette méthode. Les résultats sont représentés sur la figure IV 16 et caractérisent la pseudo-fonction diélectrique ϵ_2 en fonction de l'énergie. Comme précédemment, la partie imaginaire a été choisie car elle met bien en évidence les effets des structures optiques [LIU_02].

Dans le cas de l'échantillon M550/10, la figure IV 16 identifie deux transitions optiques situées à 7,4 eV et 8,2 eV. En se référant à l'étude de Zollner, on confirme effectivement que ces transitions sont caractéristiques du matériau dans sa phase monoclinique [ZOL_05] [EDW_03].

Les échantillons déposés à 430°C présentent une structure optique différente. Ils se distinguent par l'apparition d'une transition optique du spectre d'absorption, située à 7,4 eV, pour les échantillon OM430/9,5 et MO430/12,7. Une autre transition optique semble exister entre 8,2 et 8,6 eV. Plus précisément, un maximum est atteint à une énergie de 8,44 eV pour l'échantillon MO430/12,7 alors que le spectre reste relativement large pour l'échantillon OM430/9,7 eV. La forme de ces deux spectres peut être attribuée à la présence des deux phases cristallines. Pour l'échantillon OM430/9,5, la phase orthorhombique domine, ce qui peut expliquer pourquoi la transition à 7,4 eV, caractéristique de la phase monoclinique n'apparaît pas distinctement. A l'inverse pour l'échantillon MO430/12,7 la transition est plus nette, ce qui est, dans ce cas, en accord avec la dominance de la phase monoclinique. La large bande de transition observée à plus haute énergie, semble être composée de la transition optique associée à la phase orthorhombique, couplée à la transition optique de la phase monoclinique [FER_06].

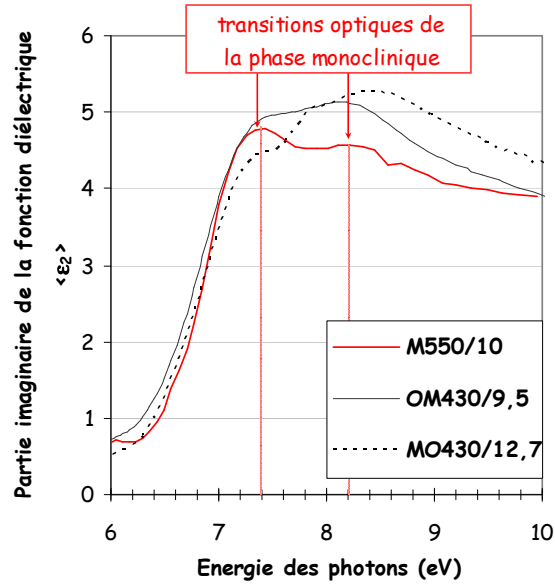


Figure IV 16: Partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons. L'évolution du mélange des phases orthorhombique et monoclinique vers la phase monoclinique est identifiée.

IV.E. Conclusion

L'analyse du HfO₂ par la méthode d'ellipsométrie spectroscopique dans les UV profond permet d'étudier les propriétés physiques du HfO₂. L'étude du HfO₂ avec un ellipsomètre standard, dans une gamme d'énergie spectrale de 1,5 à 6 eV, est cohérente tant que les films sont suffisamment épais (> 5 nm). Lorsque les épaisseurs des films diminuent, des erreurs de mesures sont obtenues. Nous avons évalué des valeurs de E_g proche de 6,1 eV lorsque les films (amorphes) mesurent 3 nm d'épaisseur. Le décalage du spectre d'absorption vers les hautes énergies a été corrélé avec la diminution de la taille des grains, et semble compatible avec la théorie du confinement quantique des électrons par les grains. Ce phénomène apparaît quand les films sont amorphes ou nano-cristallisés.

L'épaule observée vers les 6 eV, a donné lieu à différentes interprétations. Cette transition est caractéristique soit de la présence de défauts ou lacunes en oxygène, de la modification de la symétrie du cristal, du confinement quantique, de la présence d'excitons ou encore de l'état de cristallisation du matériau.

Finalement, les spectres optiques acquis entre 6 et 10 eV, mettent en évidence des transitions optiques qui dépendent de la phase dans laquelle se trouve le matériau. La signature de ces spectres optiques peut donc servir de modèle de comparaison pour la caractérisation d'autres échantillons. C'est

une méthode qui pourrait être utilisée en salle blanche, compte tenu de la précision de l'information qu'elle fournit et aussi parce que c'est une technique rapide et non destructive.

V. Performances électriques à 430°C

Après avoir examiné les propriétés du HfO_2 , nous avons testé les performances électriques du diélectrique à l'aide de capacités (comme dans le *chapitre II paragraphe IV*). L'empilement de l'oxyde de grille est constitué de 0,7 nm de SiO_2 et de HfO_2 déposé entre 2 et 5 nm à 430°C. La grille est constituée de 10 nm de TiN (température 580°C) et de 200 nm de polysilicium (dopé N, avec une température de dépôt de 620°C).

Les caractéristiques électriques du HfO_2 sont examinées selon différentes conditions de croissance :

- ✎ dans les conditions standard, autrement dit avec un flux de 1700 sccm et une fréquence de 0,2 Hz, et sans recuit après dépôt,
- ✎ avec un flux d'oxygène de 3000 sccm, une fréquence d'injection de 0,2 Hz, et sans recuit,
- ✎ avec un recuit à une température de 650°C durant 15' (« ' » nomenclature utilisée pour définir les minutes) sous un flux de N_2 ,
 - dans les conditions standard,
 - avec le flux de 3000 sccm d'oxygène,
- ✎ avec un recuit « spike » de 1050°C,
 - dans les conditions standard,
 - avec le flux de 3000 sccm d'oxygène,

V.A. Performances électriques du HfO_2

V.A.1. Evaluation de la constante diélectrique

Les capacités ont été élaborées en utilisant des épaisseurs de HfO_2 de l'ordre 2, 3,5 et 5 nm déposés à une température de 430°C, sous un flux standard de 1700 sccm et un flux de 3000 sccm d'oxygène. Ces capacités sont mesurées en tension entre -1,5 et 1,5 V, et l'EOT est extraite dans le régime d'accumulation. Les résultats sont représentés par les courbes traçant l'EOT en fonction de l'épaisseur de HfO_2 (figure IV 17) et comparés aux caractéristiques obtenues à 550°C.

Les résultats en fonction des deux flux d'oxygène sont quasiment similaires, autrement dit il n'y a pas d'effet majeur sur les caractéristiques électriques quand le flux augmente. L'utilisation de la pente de la courbe permet de remonter à la constante diélectrique du diélectrique. Celle-ci est estimée à 27,3 alors que pour les dépôts à 550°C la constante k a été évalué à 19,5. Cette amélioration peut être expliquée par la nature amorphe ou nano-cristallisée du HfO₂ à 430°C. D'après l'étude de Zhao et Vanderbilt, la réponse diélectrique d'un matériau dépend de la phase dans laquelle il se trouve [ZHA_02]. Ainsi, on émet l'hypothèse que les grains inclus dans la matrice amorphe sont responsables de l'amélioration de la constante k .

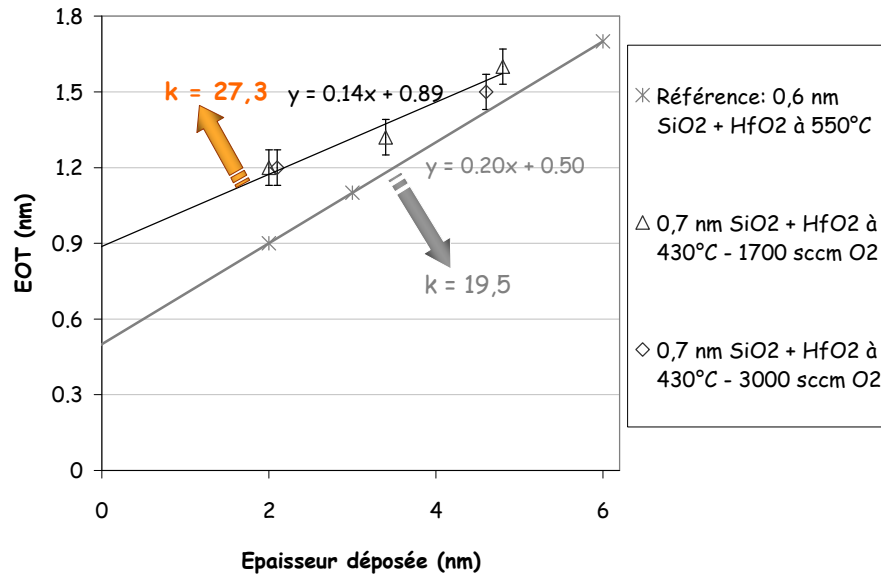


Figure IV 17: EOT en fonction de l'épaisseur physique de HfO₂ déposé à 430°C pour un flux d'oxygène de 1700 sccm et de 3000 sccm. Les résultats sont comparés aux performances obtenues lors des dépôts à 550°C.

Les différences d'épaisseurs SiO₂, entre les dépôts à 550°C et 430°C, peuvent être attribuées à plusieurs phénomènes :

- ☞ La présence de l'oxyde piédestal : dans cette étude l'oxyde SiO₂ est un oxyde chimique, de nature moins dense qu'un oxyde thermique. Lorsque le film de HfO₂ est déposé à 550°C, le SiO₂ va avoir tendance à se thermaliser et à se densifier. Son épaisseur peut donc diminuer. Lors des dépôts à 430°C, le plus faible budget thermique ne va pas changer (ou peu) la nature de l'interface.
- ☞ Lors de l'intégration de l'empilement d'oxyde de grille, le temps d'enchaînement est primordial. En effet, le temps entre le nettoyage, qui génère l'oxyde chimique, et le dépôt de

HfO₂ doit être minimale. Le cas échéant, une légère recroissance de l'oxyde d'interface peut apparaître.

- ✎ L'étape d'intégration de la grille est un autre facteur pouvant expliquer cet effet. Les budgets thermiques lors des dépôts du TiN et du polysilicium sont de 580°C et 620°C. Il est possible que le type de matériau ainsi que leur températures de dépôt, influencent l'empilement de grille, en particulier au niveau des l'interfaces.

V.A.2. Estimation du couple EOT – densité de courant de fuite

Le courant de fuite a été mesuré sur les capacités d'une taille de 100 x 100 µm², et la densité de courant de fuite, J_g , est prise pour une tension de -1 V. Les valeurs obtenues sont ensuite reportées en fonction de l'EOT. Les courants de fuites sont alors comparés à la courbe de référence SiO₂ ainsi qu'aux points de spécifications pour le nœud technologique de 45 nm et aussi aux résultats obtenus précédemment pour les dépôts à 550°C (figure IV 18).

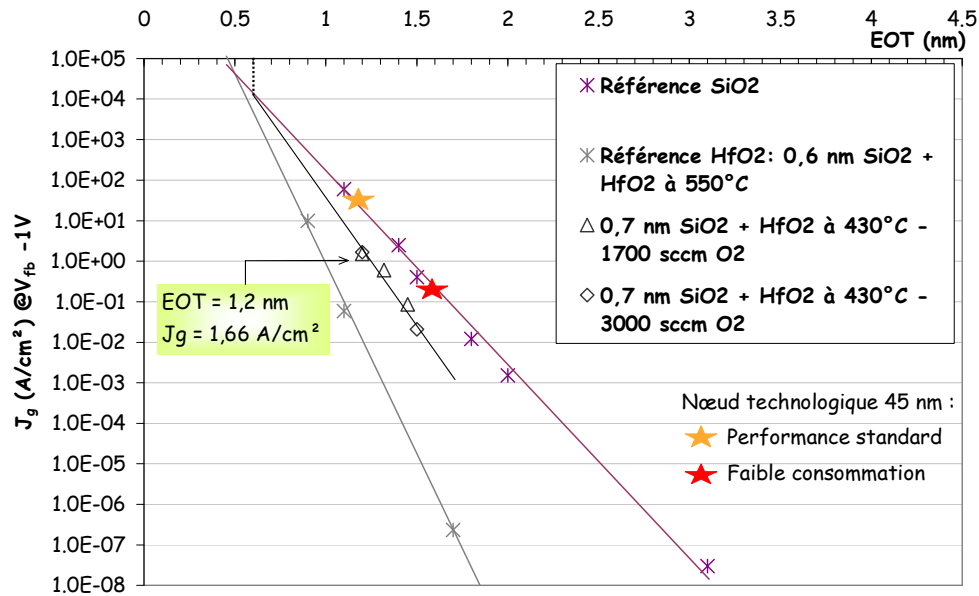


Figure IV 18: Figure de mérite de la densité de courant de fuite, J_g , en fonction de l'EOT pour des films déposés à 430°C sous un flux de 1700 sccm et de 3000 sccm d'oxygène. Les résultats du HfO₂ élaboré à 550°C et du SiO₂ sont mis en référence.

Comme précédemment, il n'y a pas d'effet du flux d'oxygène sur le couple (EOT, J_g) puisque la même tendance est extraite. La comparaison des performances à 430°C et à 550°C indique, pour une EOT équivalente, une dégradation de la densité du courant de fuite. Par exemple, pour une EOT de 1,2 nm une densité de courant de fuite de 1,66 A/cm² est obtenue, soit une perte en densité de courant de deux ordres de grandeurs pour les films élaborés à 430°C. Par contre, pour cette même EOT, un gain d'un facteur 10 est obtenu par rapport à la référence SiO_2 et au point de spécification du nœud technologique de 45 nm.

La dégradation de la densité de courant de fuite par rapport aux films déposés à 550°C peut être expliquée par la présence d'un pourcentage de carbone plus élevé pour les couches faites à 430°C. En effet, nous avons estimé un pourcentage de carbone de l'ordre de 10% pour les films à 430°C, contre 5 % (ou moins) pour les films déposés à 550°C. Ainsi, ces impuretés engendrent des défauts, génèrent des états de transitions intermédiaires dans la bande interdite, et favorisent le passage du courant dans le diélectrique.

V.A.3. Conclusion

La comparaison des résultats électriques en fonction du flux d'oxygène n'indique pas de différence. Cet effet est cohérent, avec les caractéristiques physiques du HfO_2 dans cette gamme d'épaisseur. En effet, pour des films inférieures à 5 nm d'épaisseur, le matériau reste amorphe ou composé de cristallites quel que soit le flux. Le retard à la cristallisation est observé pour des gammes d'épaisseurs bien au-delà de ce que l'on a étudié ici. Nous avons aussi identifié que l'élaboration du diélectrique sous un flux de 3000 sccm d'oxygène n'influçait pas ou peu la stoechiométrie (matériau qui reste sous-oxydé pour cette gamme d'épaisseur) et le taux de carbone dans les films.

Les propriétés électriques pour les films déposés à 430°C indiquent une amélioration de la constante k , grâce à la présence d'inclusions cristallines dans la matrice amorphe mais la présence de carbone limite le gain en densité de courant bien que la figure de mérite indique une diminution de J_g par rapport à la référence SiO_2 . En utilisant ces résultats comme base de notre analyse, nous allons étudier l'impact des recuits sur les résultats électriques de l'empilement de la grille.

V.B. Influence des recuits sur les performances électriques

Dans cette partie deux types de recuits ont été analysés. Un recuit à 650°C durant 15' sous N_2 afin de tester l'évolution de la capacité face à un recuit long. Ce recuit est utilisé lors des étapes d'intégrations pour simuler le dépôt du polysilicium. Le recuit rapide, « spike » à 1050°C, correspondant à un pic en

température, est aussi observé. Rappelons que le traitement « spike » est un procédé plus standard lors de l'intégration et simule l'activation des dopants des jonctions du CMOS.

V.B.1. Estimation de la constante diélectrique.

Nous avons représenté l'EOT en fonction de l'épaisseur de HfO₂ déposé, pour les deux types de recuits et en fonction des flux d'oxygène (1700 et 3000 sccm) sur la figure IV 19. Comme dans le *paragraphe IV-A-1*, il n'y a pas d'effet du flux sur les EOT mesurées.

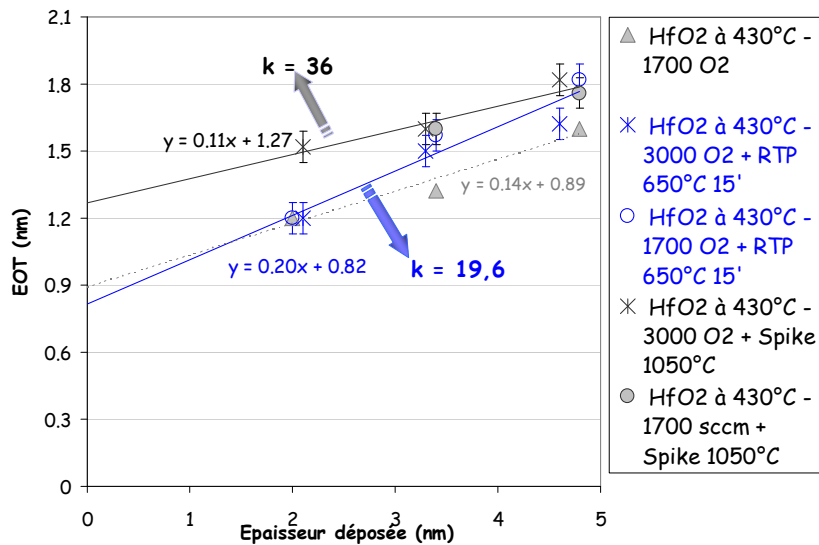


Figure IV 19: EOT en fonction de l'épaisseur de HfO₂ déposé à 430°C. L'effet des traitements thermiques (recuit 650°C, 15' (pour 15 min) sous N₂ et « spike » 1050°C) est examiné.

Lorsque le matériau est recuit, deux tendances apparaissent, et semblent dépendantes de la nature du traitement thermique

- ☞ Lorsque l'empilement de l'oxyde de grille subit un recuit sous N₂ à 650°C pendant 15', la constante diélectrique auparavant mesurée à 27,3 diminue à 19,6.
- ☞ Lorsque le recuit « spike » est appliqué, la constante diélectrique est estimée à 36, avec une recroissance de l'interface d'oxyde de 0,5 nm.

Les différences de valeurs de la constante k sont relatives à la structure du matériau. En effet, le spectre ATR de la figure IV 20, indique que le matériau passe de l'état amorphe à une structure cristalline après le recuit à 650°C. Ce changement de cristallinité ainsi que la diminution de la valeur de la constante

diélectrique à 19,6 obtenue permet d'en déduire que le matériau s'est stabilisé dans la phase monoclinique. Les résultats après le recuit « spike » permettent d'extrapoler à la nature cristalline inchangée du matériau. Par contre la forte recroissance de l'interface SiO_2 peut s'expliquer par la diffusion de l'oxygène à travers le HfO_2 (vers le SiO_2).

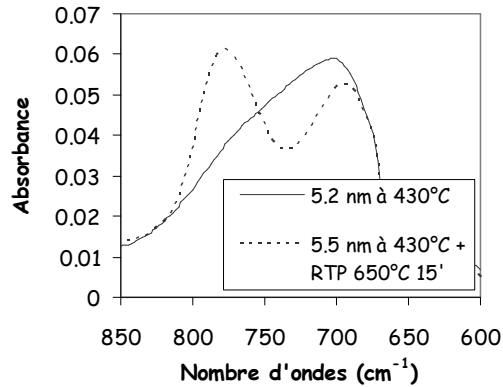


Figure IV 20: Spectres ATR de films de HfO_2 avec et sans recuit à 650°C 15' sous N_2 .

V.B.2. Evaluation du rapport densité de courant de fuite – EOT

Les tendances (J_g , EOT), en fonction des différents traitements thermiques, sont tracées sur la figure IV 21. Les densités de courants de fuites apparaissent dispersées avec l'EOT. En particulier, les résultats après le recuit à 650°C donnent, pour une EOT de 1,12 nm, une densité de courant de $0,82 \text{ A/cm}^2$, proche de la valeur de référence pour le HfO_2 déposé à 550°C . Par contre dès que l'EOT augmente, la densité de courant devient semblable à la référence SiO_2 .

Lorsque le matériau est recuit avec le traitement « spike », les densités J_g , sont comparables à celles de la référence SiO_2 .

Les traitements thermiques pour les films déposés génèrent une dégradation des densités de courants. Il est probable que la nature métastable du matériau à cette température soit en partie responsable de cet effet. En effet, l'énergie thermique apportée lors des recuits peut modifier la structure (comme c'est le cas après le recuit à 650°C) mais aussi la contrainte dans le matériau. En particulier, on émet l'hypothèse que la contrainte, plus forte au niveau des joints de grains, va favoriser l'apparition d'un chemin de conduction et augmenter le passage du courant dans le diélectrique. Nous avons aussi observé une plus forte contamination des couches en carbone à 550°C . Ceux-ci peuvent agir comme des défauts dans la bande interdite, ce qui favorise le passage du courant. Au final les propriétés capacitives du HfO_2 sont réduites. Il semble que l'interface SiO_2 va assurer le blocage du courant, puisque la figure de mérite obtenue se rapproche de celle du SiO_2 .

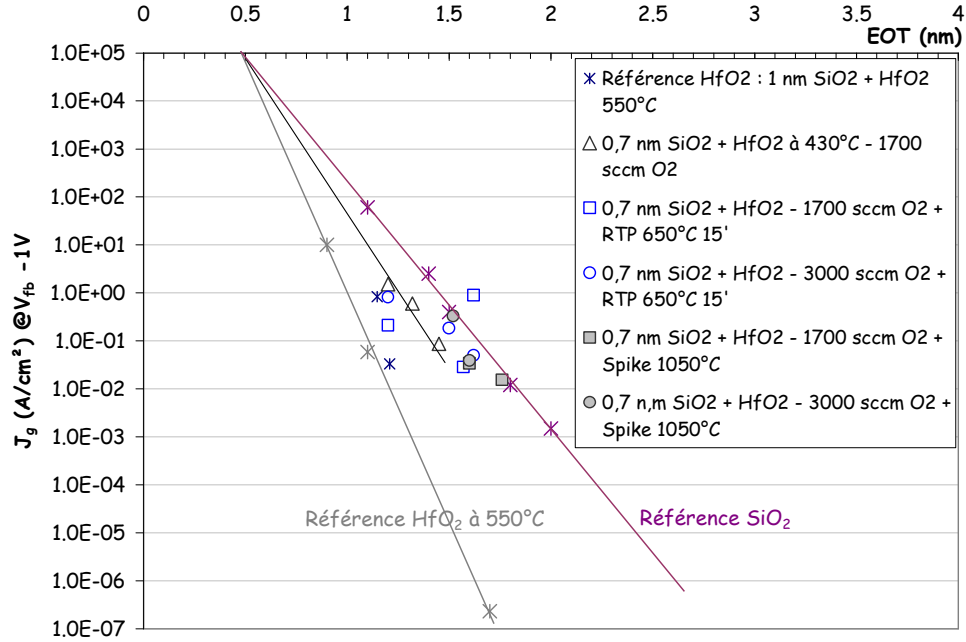


Figure IV 21: Figure de mérite de la densité de courant de fuite, J_g , en fonction de l'EOT pour des films déposés à 430°C sous un flux de 1700 sccm et de 3000 sccm d'oxygène. Les résultats du HfO_2 élaborés à 550°C et du SiO_2 sont mis en référence

On peut alors se demander pourquoi les propriétés électriques ne sont pas dégradées lors de la croissance du HfO_2 à 550°C . Nous avons mis en évidence que la croissance à 550°C génère un matériau qui présente une structure cristalline stable, avec une présence de carbone minimale. Dans ces conditions, le matériau est moins sensible aux traitements thermiques, où le champ de contraintes appliqué au cristal n'est pas ou peu modifié.

V.B.3. Conclusion

La croissance à 430°C génère un matériau instable du fait de sa nature cristalline dans une phase métastable. Bien que cela soit bénéfique en terme de constante diélectrique, lors des traitements thermiques, sa structure cristalline va évoluer vers la phase monoclinique (ou du moins une proportion plus grande de cette phase), mais semble aussi générer plus de défauts au niveau de joints de grains ce qui limite les performances en terme de densité de courant de fuite. En effet, après les différents recuits, le couple (EOT, J_g) est comparable à celui d'une capacité ayant seulement le SiO_2 pour oxyde de grille.

VI. Conclusion du Chapitre IV

L'étude du HfO_2 déposé à 430°C donne des résultats différents que ceux obtenus pour des croissances à une température de 550°C. En particulier, à cette température l'épaisseur élaborée génère des structures cristallines différentes. Pour les films inférieurs à 5 nm d'épaisseur, les techniques de caractérisations classiques (ATR, GIXRD) indiquent que le matériau est amorphe. Cependant, l'utilisation du TEM affine cette analyse et met en évidence la présence d'inclusions cristallines (d'une taille inférieure ou égale à 3 nm). Ces nano-cristaux, qui ne peuvent pas être identifiés du fait de leur taille, ne modifient pas la structure globalement amorphe du matériau. Pour des épaisseurs supérieures, ces nano-cristaux vont croître et, lorsque leur taille atteint l'épaisseur du film de HfO_2 , le matériau devient polycristallin. L'épaisseur de transition cristalline est évaluée, à l'aide de la technique ATR, pour une épaisseur supérieure à 7 nm. L'analyse de diffraction des films cristallisés indique, qu'à cette température, le matériau est principalement constitué d'un mélange des phases orthorhombiques et monocliniques. Ce mélange, inhomogène évolue au cours de la croissance. Ainsi, les films de l'ordre de 10 nm d'épaisseur sont composés d'un mélange où la phase orthorhombique domine. Au delà, le matériau est majoritairement constitué de la phase monoclinique, et plus l'épaisseur du film augmente (> 20 nm) plus la phase monoclinique apparaît et se stabilise alors que les orientations dues à la phase orthorhombique disparaissent.

Nous en déduisons que la phase cristalline du HfO_2 évolue en fonction de l'épaisseur du film et de sa température de dépôt (et de recuit). L'analyse par la technique d'ellipsométrie spectroscopique dans les UV profond a permis d'affiner notre compréhension des films de HfO_2 . Par cette méthode, des réponses optiques différentes ont été identifiées selon l'épaisseur, la température et donc la nature du matériau. Ainsi, lorsque les films se trouvent dans une structure amorphe, la valeur de E_g est de l'ordre de 6,1 eV. Lorsque le matériau est polycristallin, la valeur de E_g est évaluée entre 5,59 et 5,86 eV. Ces valeurs sont proches de la valeur théorique du HfO_2 ($E_g = 5,62$ eV). En outre, ce décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies peut être interprété de manières différentes. Les hypothèses émises concernant la modification du spectre vers les 6 eV peuvent être liée à la présence de défauts (contamination en carbone) ou lacunes en oxygène (matériau sous-stoechiométrique d'après les analyses XPS), à la modification de la symétrie du cristal, au confinement quantique, à la présence d'exciton ou même encore à l'état de cristallisation du matériau. Nous avons vu que l'hypothèse du confinement quantique est un modèle qui s'adapte bien à nos films. Ainsi, lorsque la taille des grains est faible, l'électron est piégé dans ce « puit quantique » et le spectre optique est décalé vers les hautes énergies, comme énoncé par Kosacki.

Finalement, les propriétés physiques du HfO_2 à cette température de croissance modifient les performances électriques. L'évaluation des constantes diélectriques valorisent les dépôts à basse température puisqu'une constante k de 27,3 a été évalué à 430°C contre 19,5 pour les croissances à 550°C. Cela confirme bien que la phase cristalline influence la réponse diélectrique du matériau. Malgré une constante diélectrique élevée, la figure de mérite du HfO_2 , en terme d'EOT et de densité de courant de fuite, indique une diminution des performances de deux ordres de grandeur par rapport à 550°C. Cependant, par rapport aux points de spécifications du nœud technologiques 45 nm, une EOT de 1,2 nm est estimée avec une densité de courant J_g d'une valeur de 1,66 A/cm², soit un ordre de grandeur de diminution du courant par rapport à un oxyde de grille SiO_2 .

L'analyse des performances électriques pour des films recuits donne des résultats dispersés. Cette dégradation des propriétés capacitives est attribuée à la nature métastable du matériau à cette température, ainsi qu'à la présence de contamination en carbone qui affecte la fiabilité des composants. Ainsi lors des recuits, la contrainte thermique appliquée semble fragiliser ou modifier la structure. Il est possible que les défauts et les contraintes aux niveaux des joints de grains soient modifiés lors des traitements thermiques ce qui affecte les performances électriques.

Pour conclure, les propriétés métastables du matériau à 430°C donne des résultats très différents comparés au HfO_2 élaboré à 550°C. En particulier, nous avons mis en évidence un changement des caractéristiques des films avec l'épaisseur. Cette épaisseur de transition semble être la clef pour la compréhension du matériau. Dans le chapitre suivant, nous allons donc étudier l'épaisseur de transition cristalline en fonction de la température de croissance.

Références du Chapitre IV

- ~~~~~ A ~~~~~
- [AAR_04]: J. Aarik, H. Mändar, M. Kirm, L. Pung – “Optical characterization of HfO₂ thin films grown by atomic layer deposition”– Thin Solid Films – 466, 41-47 (2004).
- [AAR_00]: J. Aarik, A. Aidla, H. Mandar, V. Sammelselg, T. Uustare – “Texture development in nanocrystalline hafnium dioxide thin films grown by ALD” - Journal of Crystal Growth – 220, 105-113 (2000).
- [ALM_03]: R.M.C de Almeida, I.J.R Baumvol – “Reaction-diffusion in high-k dielectrics on Si” –Surface Science Reports – 49, 1-114 (2003).
- [ARR_95]: M.A Arrio, P. Saintavit, C. Cartier dit Moulin, T. Mallah, M. Verdaguer, E. Pellegrin, T.C Chen – “Characterization of chemical bonds in bimetallic cyanides using X-ray absorption spectroscopy at L2,3 edges ” - Journal of the American Chemical Society – 118, 27, 6422-6427 (1996).
- ~~~~~ C ~~~~~
- [CHO_05]: D.Y. Cho, K.S. Park, B.H. Choi, S.J. Oh, Y.J. Chang, D.H. Kim, T.W. Noh, R. Jung, J.C. Lee , S.D. Bu – “Control of silicidation in HfO₂/Si(100) interfaces” –Applied Physics Letters – 86, 041913 (2005).
- [CHO_02]: Y.J Cho, N.V NGuyen, C.A Richter, J.R Ehrstein, B.H Lee, J.C Lee – “Spectroscopic ellipsometry characterization of high-k dielectric HfO₂ thin films and the high-temperature annealing effects on their optical properties” - Applied Physics Letters – 80, 1249 (2002).
- ~~~~~ E ~~~~~
- [EDW_03]: N.V Edwards – “Status and Prospects for VUV Ellipsometry (applied to high K and low K materials” - Characterization and metrology for ULSI Technology – edited by D.G Seiler, A.C Diebold, T.J Shaffner, R. McDonald, S. Zollner, R.P Khosla, E.M Secula – American Institut of Physics, Melville NY – 683, 723 (2003).
- ~~~~~ F ~~~~~
- [FER_06]: F. Ferrieu, K. Dabertrand, S. Lhostis, V. Ivanova, G. Rolland, E. Martinez, C. Licitra – “Observation of thin films by deep UV Spectroscopic Ellipsometry” – soumise dans Journal of Non Crystalline films, (2006).
- ~~~~~ J ~~~~~
- [JCPDS]: fiche JCPDS : International centre for diffraction data , N° 34-0104 (2001).
- [JCPDS']: fiche JCPDS : International centre for diffraction data , N° 21-0904 (2001).
- ~~~~~ K ~~~~~
- [KOS_99]: I. Kosacki, V. Petrovsky, H.U Anderson – “Band gap energy in nanocrystalline ZrO₂:16% Y thin films” - Applied Physics Letters – 74, 3, 341 (1999).

[KRU_04]: C. Krug, G. Lucovsky – “Spectroscopic characterization of high-k dielectrics: Applications to interface electronic structure and stability against chemical phase separation” - Journal of Vacuum Science and Technology A – 22, 1301 (2004).

L

[LIU_02]: R. Liu, S. Zollner, P. Fejes, R. Gregory, S. Lu, K. Reid, D. Gilmer, B.Y Nguyen, J. Yu, R. Droopad, J. Curless, A. Demkov, J. Finder, K. Eisenbeiser – “ Materials and physical properties of novel high-k and medium-k gate dielectrics” – Material Research Society Proceedings – 670, pK1.1.1 (2002).

[LOS_04]: M. Losurdo – “Relationships among surface processing at the nanometer scale, nanostructure and optical properties of thin oxide films” - Thin Solid Films – 301-312, 455-456 (2004).

[LUC_05]: G. Lucovsky and J Lüning – Intrinsic limitations for CMOS with high-k gate dielectrics and oxygen atoms defect states – Proceeding of ESSDERC, Grenoble – 439 (2005).

P

[PAR_02]: B.K Park, J Park, M Cho, C.S Hwang – “Interfacial reaction between chemical vapor deposited HfO₂ thin films and HF-cleaned Si substrate during film growth and post-annealing” – Applied Physics Letters – 80, 13 (2002).

[PRI_04]: J. Price, P.Y Hung, T. Rhoad, B. Foran and A. Diebold – “Spectroscopic ellipsométrie characterization of HfxSiYOz films using the cody-lorentz parameterized model” - Applied Physics Letters – 85 (10), 1701 (2004).

T

[TAK_04] H.Takeuchi, H. Daewon, Tsu-Jae King –“Observation of bulk HfO₂ defects by spectroscopic ellipsometry” - Journal of Vacuum Science and Technology A - 22(4), 1337 (2004).

W

[WIE_04]: C. Wiemer, S. Ferrari, M. Fanciulli, G. Pavia, L. Lutterotti – “Combining grazing incidence X-ray diffraction and X-ray reflectivity for the evaluation of the structure evolution of HfO₂ thin films with annealing” – Thin Solid Films – 450, 134-137 (2004).

[WIL_00]: G.D Wilk, R.M Wallace, J.M Anthony – “Hafnium and zirconium silicates for advanced gate dielectrics” –Journal of Applied Physics –87, 1 (2000).

X

[XIE_04]: L. Xie, Y. Zhao, M.H White - “Interfacial oxide determination and chemical/electrical structures of HfO₂/SiO_x/Si gate dielectrics” – Solid-state Electronics - 48, 2071-2077 (2004).

Z

[ZHA_02]: X. Zhao, D. Vanderbilt – First-principles study of structural, vibrational, and lattice dielectric properties of hafnium oxide” - Physical review B - 65, 233106 (2002).

[ZOL_05]: S. Zollner, Y. Liang, R.B Gregory, P.L Fejes, D. Theodore, Z. Yu, D.H Triyoso, J. Curless, C. Tracy – “Limits of optical and X-ray metrology applied to thin gate dielectrics” – American Institute of Physics, conference proceedings – 788, 166-171 (2005).

CHAPITRE V

*Mise en évidence de l'épaisseur de transition
cristalline du HfO_2*

Lors des études à 430°C, nous avons identifié l'existence d'une épaisseur seuil au-delà de laquelle le matériau initialement amorphe, devient polycristallin. La comparaison avec les études à une température de 550°C indique que les phases cristallines obtenues sont différentes, ainsi que les constantes diélectriques. Lors des dépôts à 550°C, le matériau cristallisé se trouve dans la phase monoclinique et sa constante k est de l'ordre de 20 alors qu'à 430°C, le matériau est composé du mélange des phases orthorhombique et monoclinique et sa constante k est supérieure à 25. En se basant sur cette observation, il apparaît que la température de dépôt ainsi que l'épaisseur du matériau sont les paramètres clefs pour comprendre l'évolution des propriétés du HfO_2 .

Afin de déterminer au mieux ces épaisseurs de transitions cristallines en fonction de la température de croissance, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisations. Dans la suite du paragraphe, le matériau est donc examiné en fonction de l'ensemble de ces méthodes.

I. Caractérisation de l'épaisseur de transition par les méthodes conventionnelles.

I.A. Détermination de la transition cristalline par la méthode ATR

Nous avons vu, tout au long de cette étude, que la technique infrarouge ATR permet de distinguer la nature amorphe ou cristalline d'un matériau.

Des séries en épaisseur sont déposées à différentes températures (430°C, 450°C, 500°C et 550°C) puis analysées par ATR. Le seuil de cristallisation est ensuite établi entre le moment où les deux bandes d'absorption commencent à apparaître, et le moment où elles sont parfaitement distinctes l'une de l'autre (figure V 1). La figure V 1(a) représente le spectre d'absorption du matériau déposé à 430°C, pour la gamme de nombre d'ondes spécifique au HfO_2 , soit de 600 à 850 cm^{-1} . La comparaison des spectres de 6,1 nm de HfO_2 avec 8,3 nm indique que la transition cristalline se situe entre ces deux valeurs. Sur les figures V 1(b), (c) et (d), on observe que l'augmentation de la température favorise une diminution de l'épaisseur de transition cristalline. En effet, pour des dépôts effectués à 450°C, l'épaisseur de transition cristalline se situe entre 5,9 nm et 6,2 nm, puis diminue entre 3,4 et 4,4 nm à 550°C (figure V 1(d)).

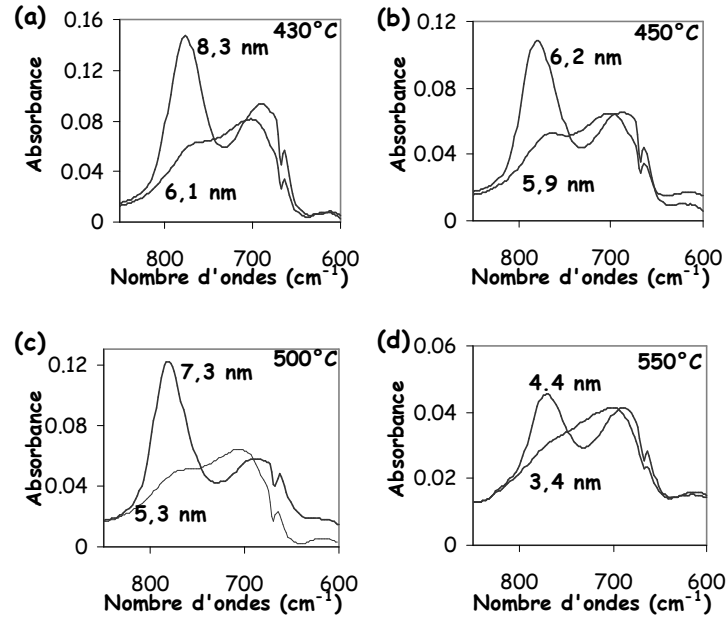


Figure V 1: Spectres ATR des films de HfO₂ déposés à 430°C (a), 450°C (b), 500°C (c) et 550°C (d)

En utilisant l'ATR, nous avons tracé les maxima des deux bandes d'absorption en fonction de l'épaisseur déposée et pour les différentes températures de dépôt (figure V 2). Le « pic 1 » a été attribué au pic caractéristique du HfO₂ situé vers les plus faibles nombres d'ondes (690 - 700 cm⁻¹) et le « pic 2 » correspond au maximum de la bande d'absorption situé dans la gamme de longueur d'onde variant de 760 – 780 cm⁻¹. L'écart entre les deux bandes est évalué à environ 59 cm⁻¹ lorsque le film est amorphe. Cette écart est supérieur à 80 cm⁻¹ quand le matériau est cristallin, ce qui est en accord avec les résultats obtenues à 430°C et 550°C (*Chapitre IV*). En se basant sur ces variations, l'estimation de l'épaisseur de transition cristalline apparaît lorsque l'écartement augmente et il suffit de se reporter à l'épaisseur correspondante. Par exemple dans le cas des films déposés à 450°C, l'augmentation de l'écartement entre les deux maxima se produit pour 6 nm d'épaisseur.

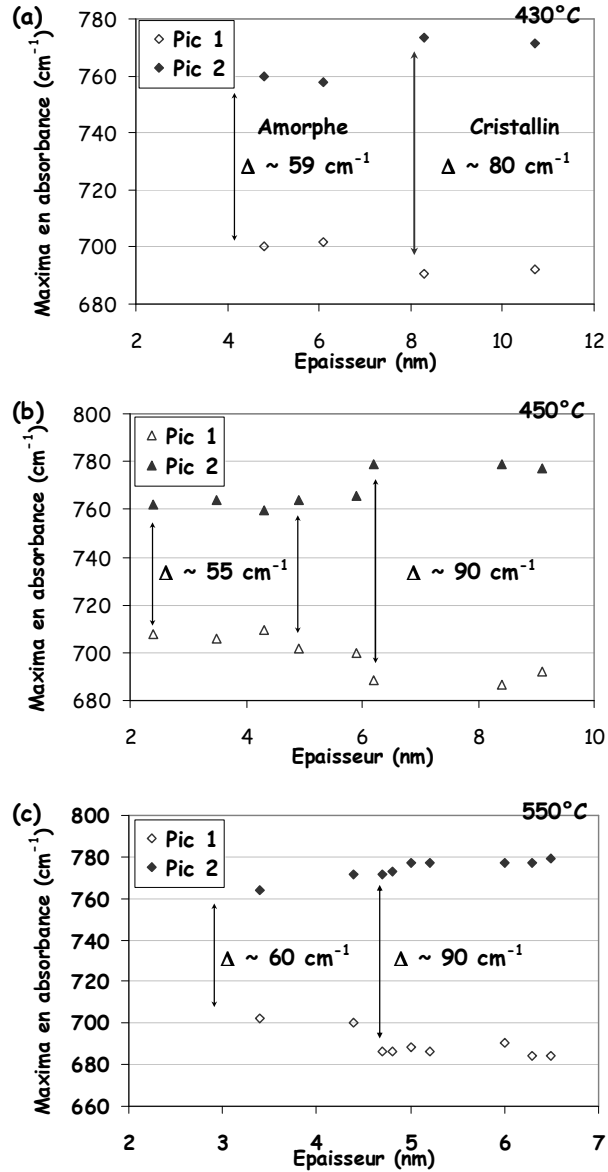


Figure V 2: Maxima des pics d'absorption, issue des analyses ATR, en fonction de l'épaisseur de HfO₂ déposé à différentes températures. (a) Pour une température de dépôt de 430°C, (b) de 450°C et (c) de 550°C.

La technique d'ellipsométrie spectroscopique dans les UV profond (1,5 à 8 eV) a aussi été employée. Rappelons que cette méthode est sensible à la nature cristalline du matériau. Les résultats pour les différentes températures sont donnés dans l'Annexe XI. Par exemple, pour des croissances effectuées à 430°C, la comparaison des films de 7,7 nm et de 8,7 nm, indique que le film le plus mince ne présente pas de structure optique particulière alors que le film de 8,7 nm d'épaisseur présente une transition optique, vers les 7 eV, ce qui traduit la nature cristalline de cette couche. Il est donc possible d'en déduire que la transition amorphe/cristalline se situe entre ces deux valeurs.

Ainsi alors que l'ATR indique une fourchette de cristallisation entre 6,1 nm et 8,3 nm pour des films déposés à 430°C, l'ellipsométrie montre qu'un film de 7,7 nm de HfO_2 à cette température se trouve dans une structure amorphe. La cristallisation semble apparaître vers les 8 nm d'épaisseur.

I.B. Caractérisations par les techniques GIXRD et TEM

Nous avons vu que le matériau cristallise plus rapidement pour les couches déposées à hautes températures. L'utilisation combinée des techniques GIXRD et TEM sur des films très minces de HfO_2 (< 5 nm) permet d'affiner notre approche. La figure V 3(a) représente les spectres GIXRD de films de 4 nm déposés à 430°C, 500°C et 550°C. Le spectre de diffraction du HfO_2 déposé à 550°C est clairement polycristallin tandis que pour les autres températures, deux larges zones apparaissent, une située entre 25° et 38° et l'autre entre 46° et 60°. Ces deux « aires » correspondent à la signature du HfO_2 et indiquent que le matériau est amorphe. L'utilisation de la technique d'imagerie TEM (figure V 3(b)) pour un film de 4 nm déposé à 500°C met en évidence la vue transverse de l'empilement Si/SiO₂/HfO₂ ; et, la figure de diffraction du HfO_2 est présentée dans l'insert. La vue en coupe du HfO_2 met en évidence deux grains inclus dans la matrice amorphe, dont la taille correspond à l'épaisseur de la couche. L'analyse de la figure de diffraction montre des anneaux relativement diffus, qui permettent alors de conclure que la structure globale du matériau est amorphe, malgré la présence de ces inclusions cristallines.

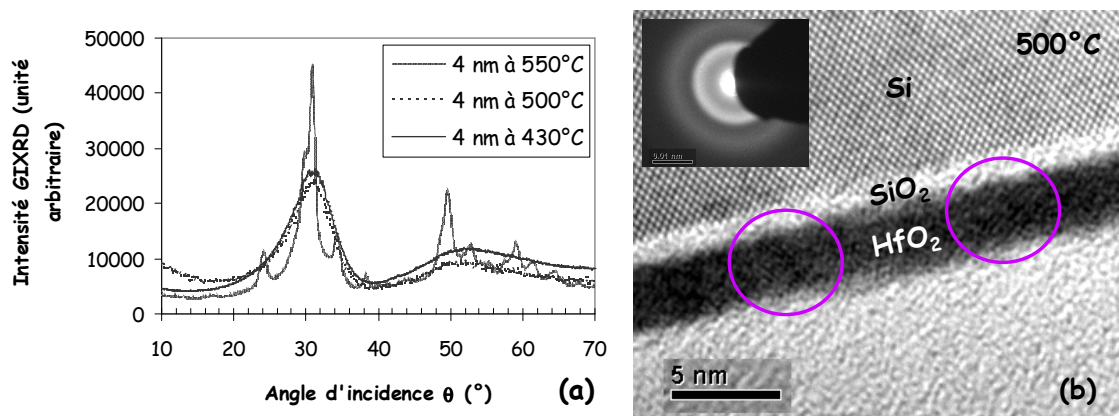


Figure V 3: (a) Spectre GIXRD obtenu à l'ESRF (ligne ID01) pour des films de 4 nm de HfO_2 en fonction de la température. (b) Image TEM, vue en coupe, de 4 nm de HfO_2 déposé à 500°C. L'insert en haut à gauche représente la figure de diffraction de cet échantillon.

Ces différentes techniques permettent ainsi d'accéder à des informations concernant l'épaisseur de transition amorphe à cristalline. Lorsque l'épaisseur seuil, pour obtenir la cristallisation, est atteinte, il est alors possible d'identifier la ou les phases cristallines constituant la matrice de HfO_2 .

II. Détermination des phases cristallines

L'épaisseur de cristallisation maximum a été identifiée à 430°C pour une valeur de 8 nm. Nous avons donc déposé le HfO_2 à différentes températures, pour des épaisseurs de film supérieures à 8 nm. Les échantillons caractérisés par la technique XRD sont représentés sur la figure V 4.

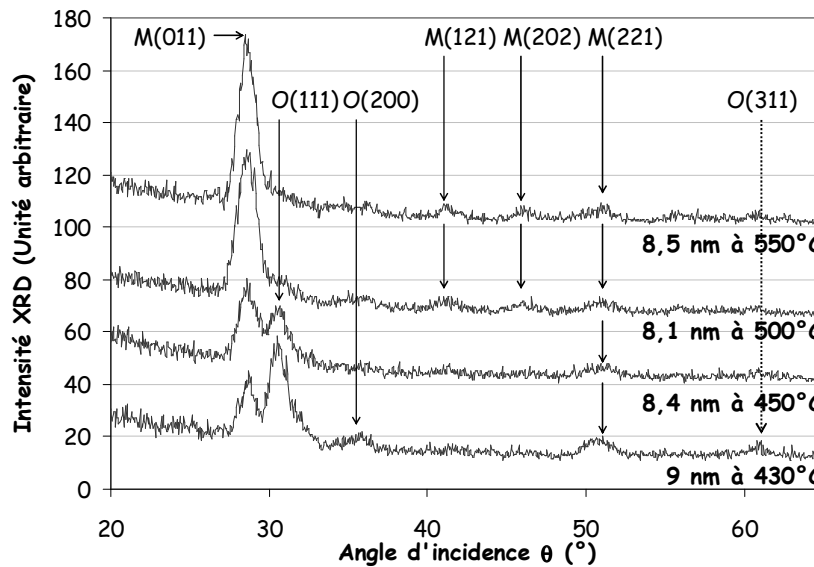


Figure V 4: Spectres XRD de films de HfO_2 déposés à différentes températures.

L'observation et l'identification des pics de diffraction des échantillons déposés à 430°C et 450°C indiquent que le matériau est polycristallin, constitué des phases monocliniques et orthorhombiques du HfO_2 . La comparaison de ces deux diagrammes montre que le matériau obtenu à 430°C contient une plus grande proportion de la phase orthorhombique. Les pics de diffractions observés à 430°C pour des angles d'incidence de $35,92^\circ$ et $61,23^\circ$ ne sont pas ou quasiment pas détectable lors de la croissance des films à une température de 450°C .

Quand la température de dépôt augmente à 500°C , les pics de diffraction sont attribués à la phase monoclinique de HfO_2 . Au-delà de cette température, le matériau atteint une configuration cristalline stable.

Pour les plus basses températures de dépôt, plus les films sont épais, plus la proportion de la phase monoclinique augmente et pour finir par dominer (figure IV 6). Cela confirme que le matériau évolue, quelles que soient les conditions de croissance, vers la configuration cristalline la plus stable.

Dans le paragraphe suivant, en utilisant la gravure par la voie humide, il est possible de déduire plus précisément les épaisseurs de transitions cristallines. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir caractériser de manière simple et rapide des films inférieurs à 4 nm, ce qui évite l'utilisation de techniques plus standard, qui demandent une préparation d'échantillons et un temps d'acquisition plus long.

III. Analyse de la structure du HfO₂ en utilisant la gravure humide

III.A. contexte

Lors de la fabrication des transistors, le HfO₂ est déposé sur l'ensemble de la structure. Il se retrouve ainsi sur les jonctions du transistor. Pour intégrer les étapes successives, il faut donc enlever le film diélectrique des sources et drains, comme schématisé sur la figure V 5.

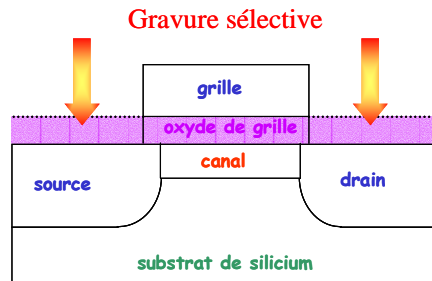
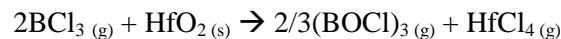


Figure V 5: Schéma représentatif de l'attaque sélective du HfO₂.

La gravure sélective du HfO₂ s'avère donc nécessaire. La méthode la plus utilisée pour enlever le HfO₂ est la gravure ionique réactive par voie sèche. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant du trichloroborane (BCl₃) et un plasma Argon. Les différentes espèces ioniques de gravure vont ainsi s'adsorber sur le film de HfO₂ et le bombardement sous argon va générer des espèces HfCl₄ qui sont volatiles. Le mécanisme de réaction entre le BCl₃ et le HfO₂ est le suivant :



Cette méthode se termine systématiquement par un bain d'acide fluorhydrique dilué à 1% durant 20 secondes afin de retirer les polymères et les résidus organiques générés lors de la gravure sèche. Finalement, le point critique n'est pas la gravure mais la surgravure c'est-à-dire qu'il faut éviter de retirer le silicium des jonctions. Au final, il faut s'arrêter sur le silicium sans le graver, ni le dégrader ou laisser des résidus.

Une autre méthode envisageable pour ôter le HfO_2 est la gravure humide. Il s'agit d'immerger la plaque dans un bain dilué d'acide fluorhydrique (0.5 %) et d'acide chlorhydrique (1 %) pendant quelques secondes à température ambiante. Le temps de gravure sera fonction de l'épaisseur de HfO_2 déposé et de sa température de dépôt.

Concernant l'étude du HfO_2 , l'utilisation de la gravure humide a pris une autre direction. Grâce à cette méthode, il a été possible de mettre en évidence la microstructure cristalline du matériau pour des films de quelques nanomètres. Cette méthode apparaît comme une solution à la caractérisation des films minces, puisque les méthodes standard sont parfois inadaptées ou difficile à mettre en œuvre. Par exemple, la diffraction standard n'est pas suffisamment sensible aux nano-structures embarqués dans les films minces de moins de 7 nm, et la technique TEM nécessite, en plus de casser la plaque, une longue préparation de l'échantillon. A l'inverse, la gravure humide permet de conserver la plaque entière, évite sa mise à l'air (hors atmosphère de la salle blanche) et elle est rapide à effectuer.

III.B. Résultats de la gravure humide

Le diélectrique, déposé à différentes températures de croissance, est gravé par voie chimique en utilisant le mélange d'acide fluorhydrique et d'acide chlorhydrique dilué.

III.B.1. Résultats pour des films déposés à 450°C

La croissance du HfO_2 à une température de 450°C a été effectuée pour différentes épaisseurs, mesurées entre 3 et 7 nm. Le matériau est ensuite gravé dans l'acide fluorhydrique dilué, puis rincé dans l'eau. La figure V 6 représente les tendances obtenues durant le procédé de gravure. L'épaisseur résiduelle de HfO_2 a été tracée en fonction du temps de gravure pour les différentes épaisseurs initiales déposées. Deux caractéristiques sont extraites de cette représentation.

- ☞ Pour des films d'épaisseurs initiales inférieures à 5,5 nm, le procédé de gravure est rapide. La comparaison de l'épaisseur résiduelle en fonction du temps de gravure et de l'épaisseur initiale

indique que la vitesse de gravure est plus élevée quand cette dernière diminue. Le HfO_2 a été complètement ôté du substrat, excepté pour un temps inférieur à 300 secondes.

- ✎ Pour des films d'épaisseurs initiales supérieures à 5,5 nm, la gravure des couches est partielle, c'est-à-dire que pour chaque immersion du HfO_2 dans le bain HF, une faible quantité de HfO_2 est retirée. On observe que l'épaisseur résiduelle augmente avec l'épaisseur initialement déposée.

L'utilisation de la gravure humide montre que les vitesses d'attaque diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur initiale déposée. Nous verrons que ces différences sont liées aux différences de structures cristallines suivant l'épaisseur déposée.

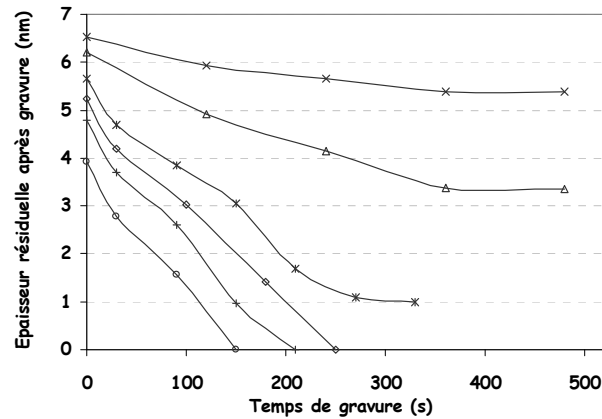


Figure V 6: Epaisseur résiduelle de HfO_2 après le procédé de gravure en fonction du temps d'immersion dans le bain pour des films déposés à 450°C .

Les vitesses de gravure ont ensuite été mesurées et représentées en fonction de l'épaisseur de HfO_2 initiale (figure V 7). L'épaisseur résiduelle est aussi tracée en fonction de l'épaisseur initiale.

Dans le cas de cette représentation, trois zones sont identifiées.

- ✎ La zone I est définie dans une gamme d'épaisseurs initiales inférieures à 5,5 nm. Cette région correspond à la vitesse de gravure la plus élevée, variant entre 0,025 nm/sec et 0,02 nm/sec, et une épaisseur résiduelle en HfO_2 nulle. Le HfO_2 est totalement gravé.
- ✎ La zone II est délimitée entre 5,5 nm et 6,8 nm de HfO_2 initial. Dans ce cas, la vitesse de gravure passe de 0,025 nm/sec pour 5,5 nm à une valeur très faible pour 6,8 nm, ce qui correspond à une très forte diminution de la vitesse de gravure. Le diélectrique est partiellement gravé.

- La zone III est identifiée pour les épaisseurs initiales supérieures à 6,8 nm. Dans cette région, la vitesse de gravure est quasiment nulle, et l'épaisseur résiduelle mesurée est proche de l'épaisseur initiale déposée. Le matériau n'est pas attaqué par la chimie HF diluée.

L'intersection des deux courbes met en évidence une épaisseur de transition situé vers 6 nm, en dessus de laquelle le matériau est peu ou plus gravé. Cette épaisseur de transition est en accord avec les résultats ATR montrant que la transition entre l'état amorphe et cristallin se situe pour une épaisseur de 6 nm.

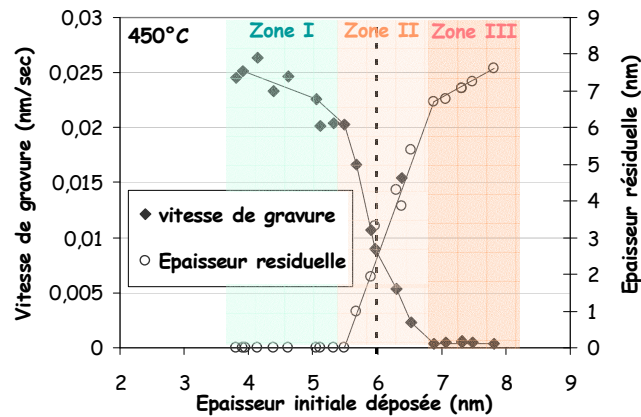


Figure V 7: Vitesse de gravure et épaisseur résiduelle de HfO_2 en fonction de l'épaisseur déposée à une température de 450°C.

Finalement, en combinant les résultats de gravure et les caractérisations physiques, on observe que la facilité, ou non, à ôter le HfO_2 est fonction de son état de cristallisation. Pour comprendre ce phénomène, la figure a été divisée en trois zones.

- La zone I correspond au cas où l'ensemble du HfO_2 a été retiré (zone I) correspond au matériau dans sa phase amorphe.
- La zone III correspond au matériau totalement cristallisé.
- La zone II est une région intermédiaire où la gravure dépend de l'existence, de la taille et de la densité des cristaux. En effet, les images TEM ont démontré la présence de nano-cristaux inclus dans le film amorphe. Lors de la gravure, les zones amorphes, qui englobent les cristallites, sont gravées préférentiellement, ce qui explique la vitesse de croissance plus rapide au début du procédé. Ensuite lorsqu'il ne reste plus que les nano-cristaux ou s'ils sont très nombreux, le procédé de gravure est inefficace.

L'image AFM de la figure V 8(a) concerne un échantillon de 7 nm de HfO_2 déposé à 450°C qui a été gravé. Sur la figure V 8(b), l'épaisseur résiduelle est mesurée à 6,6 nm. Plus particulièrement, les zones non gravées semblent correspondre à la nucléation du HfO_2 sous forme de cristallites. De plus la hauteur de ces îlots est estimée à l'épaisseur de la couche ce qui confirme que la gravure s'effectue sur les zones amorphes. Une autre hypothèse pour expliquer ces attaques préférentielles est la densité de ces nano-cristaux. En effet, Fujii et al. ont démontré que la densité et la taille des îlots modifie la vitesse de gravure. Quand leur densité et leur taille augmentent, la vitesse d'attaque est réduite [FUJ_05].

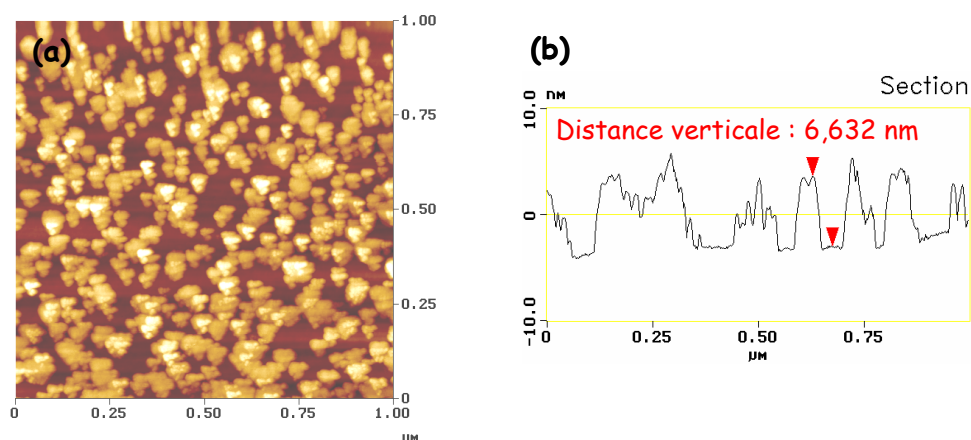


Figure V 8: Image AFM de 7 nm de HfO_2 après le procédé de gravure. (a) topographie de la surface. (b) vue en coupe de la topographie.

L'étude de la gravure à 450°C met donc en évidence une zone de transition cristalline au-delà de laquelle, la vitesse de gravure diminue puis devient quasi-nulle. La zone de transition consiste en la croissance des nucléis qui deviennent plus dense et plus gros au fur et à mesure que l'épaisseur augmente. Lorsque la taille des îlots, perpendiculairement à la surface du substrat, atteint l'épaisseur de la couche, le cristallite se trouve dans son état définitif [AAR_00].

III.B.2. Résultats de gravure en fonction de la température de croissance du diélectrique

Le matériau déposé à différentes températures (410°C , 430°C , 500°C et 550°C) a aussi été analysé par la méthode de la gravure en voie humide. Les vitesses de gravure et les épaisseurs résiduelles en fonction de l'épaisseur de HfO_2 déposée sont représentées dans l'annexe XII. L'étude, effectuée pour les autres températures, donne des résultats similaires c'est-à-dire qu'il existe une épaisseur de transition au delà de laquelle la vitesse de gravure diminue et le matériau n'est pratiquement plus gravé. Cette épaisseur

de transition est différente selon la température de dépôt. Par exemple pour les dépôts à 450°C , l'épaisseur de transition a été estimée à 6 nm alors que pour les croissances à 550°C , l'épaisseur de transition diminue à 3,7 nm. Ainsi, plus la température de croissance augmente, plus l'épaisseur de transition diminue.

Finalement, l'étude des échantillons déposés à 430°C , qui a été couplé avec d'autres techniques de caractérisation est présentée, afin de compléter la compréhension sur les mécanismes de croissance. A cette température, l'épaisseur de transition cristalline est identifiée pour une valeur de l'ordre de 11 nm. Cette valeur est supérieure à l'épaisseur de transition cristalline évaluée par les techniques ATR et d'ellipsométrie spectroscopique (vers 8 nm). Cet écart peut s'expliquer par le fait que ces deux techniques de caractérisations sont peu sensibles à la densité des films. Cela semble impliquer que la technique de gravure en voie humide est sensible à la cristallinité et à la densité du matériau.

Nous avons donc mesuré la densité des films de HfO_2 en fonction de l'épaisseur de dépôt (figure V 9) par la technique de réflectivité des rayons X (XRR, Annexe III). La densité théorique du HfO_2 a aussi été placée comme référence (estimé dans la littérature à $9,7 \text{ g/cm}^3$). La figure V 9 indique que lorsque les films croissent, leurs densités augmentent et se rapprochent de la densité théorique du HfO_2 . En particulier, pour des films inférieurs à 8 nm d'épaisseur, la densité est approximativement de $8,60 \text{ g/cm}^3$, et elle augmente à $9,27 \text{ g/cm}^3$ pour environ 9 nm de HfO_2 . En extrapolant cette tendance vers les films plus épais, le film atteindrait la densité théorique pour un film de l'ordre de 10,2 nm d'épaisseur.

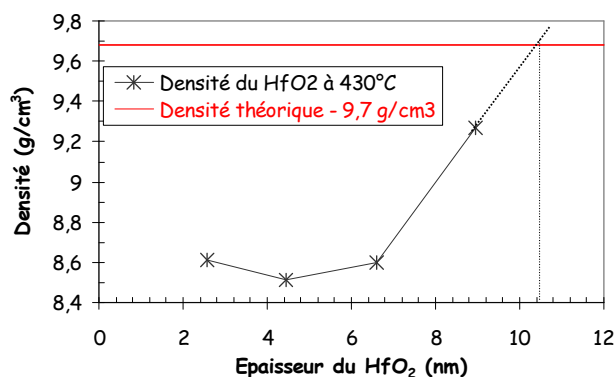


Figure V 9: Densité des films de HfO_2 élaborés à 430°C en fonction de l'épaisseur déposée. La densité théorique du HfO_2 est mise comme référence.

L'effet de la densité a aussi été observé pour d'autres température est peu donc être généralisé. Ainsi, il apparaît que si la densité du matériau est proche de la densité théorique, celui-ci devient plus difficile à graver, et l'épaisseur résiduelle est comparable à l'épaisseur initiale.

Finalement, les résultats identifiant les épaisseurs de transition, en fonction de la température de dépôt, sont rassemblés sur la figure V 10. L'épaisseur résiduelle a été tracée en fonction de l'épaisseur déposée pour les différentes températures étudiées. Ces résultats confirment que, plus la température de croissance augmente, mieux la zone de transition entre l'état amorphe et la cristallisation est définie. La technique employée a mis en évidence que lorsque le matériau est purement dans la phase monoclinique, il devient très difficile à retirer. Il est donc envisageable de penser que la zone de transition relativement large à basse température peut s'expliquer par le mélange des phases orthorhombique et monoclinique. On suppose que la densité qui dépend de la phase, est diminuée par la présence des grains orthorhombiques.

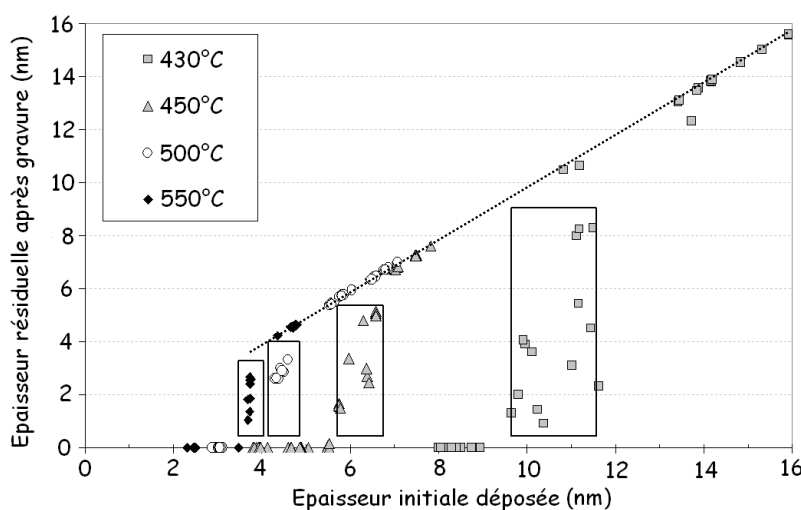


Figure V 10: Epaisseur résiduelle du HfO_2 après gravure en fonction de l'épaisseur déposée pour différentes températures.

Finalement, cette étude démontre la sensibilité de la structure cristalline et de la densité du matériau face à la gravure humide. Cela met aussi l'accent sur le mode de croissance et de cristallisation du HfO_2 . La croissance du matériau est caractérisée par la présence de nucléis cristallin qui augmentent en nombre et en taille avec l'épaisseur. Entre ces îlots cristallisés, le matériau ne présente pas d'organisation cristalline ce qui diminue sa densité et facilite la gravure [FUJ_05].

IV. Conclusion du Chapitre V

L'analyse de la croissance du HfO_2 indique que les propriétés du matériau dépendent à la fois de l'épaisseur et de la température de dépôt. Au final les caractéristiques physiques peuvent se résumer en

utilisant la figure V 11. Cette figure représente le diagramme de phase en fonction de l'épaisseur de HfO_2 déposée et de la température de croissance. Deux phénomènes sont identifiés:

- ☞ Une zone qui se situe en dessous d'une épaisseur critique, où, quelle que soit la température de dépôt, le matériau est constitué d'une structure amorphe ou composée d'inclusions de nanocristaux. Ces cristallites, d'une taille de l'ordre de 3 nm n'engendrent pas d'ordre à grande distance.
- ☞ Une zone au dessus de l'épaisseur critique, dans lequel deux effets sont distingués :
 - Quand la température de croissance varie entre 400°C et 500°C, le matériau est polycristallin, composé d'un mélange des phases orthorhombique et monoclinique. Dans ce cas, la structure cristalline donne une réponse diélectrique entre 25 et 30. Dans cette zone, le matériau est dans un état métastable. Si l'épaisseur augmente où si le matériau subit des traitements thermiques, le matériau a tendance à évoluer vers la phase monoclinique.
 - Lorsque la température est supérieure ou égale à 500°C, le matériau est monoclinique et sa constante diélectrique a été évaluée à 20. Dans ce cas le matériau est stable et sa structure n'évolue plus.

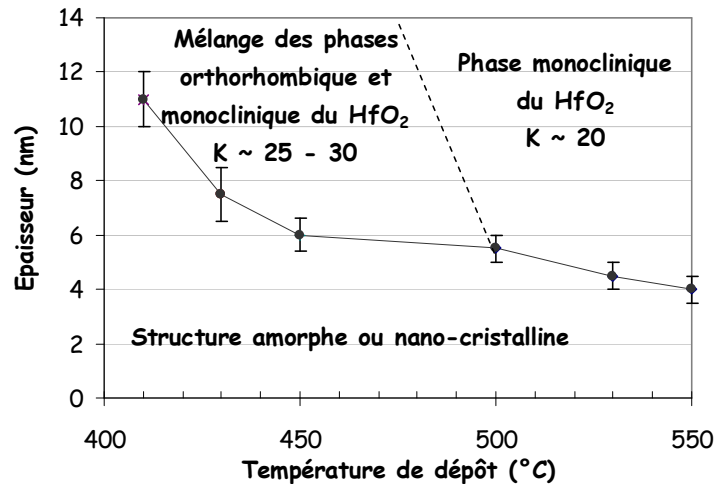


Figure V 11: Récapitulatif des propriétés du HfO_2 déposé par la méthode MOCVD en phase liquide pulsée. La structure cristalline est dépendante de l'épaisseur du film et de sa température de croissance.

La croissance de l'oxyde d'hafnium peut donner lieu à des polymorphes selon quatre phases : monoclinique, tétragonale, orthorhombique et cubique. Ces quatre phases peuvent être stabilisées par des défauts ou par un dopage (par d'autres matériaux du type terre rare). Lorsque le HfO_2 est massif, il est

stable dans sa phase monoclinique à température ambiante. De manière générale, pour les films minces on peut le trouver dans sa phase orthorhombique ou tétragonale ou même la phase cubique. Dans notre étude nous n'avons obtenu que trois types de structure : l'état amorphe ou nano-cristallisé, le mélange de la phase orthorhombique et monoclinique et le matériau dans la phase purement monoclinique.

Références du Chapitre V

- ~~~~~ **A** ~~~~~
- [AAR_00]: J. Aarik, A. Aidla, H. Mandar, V. Sammelselg, T. Uustare – “Texture development in nanocrystalline hafnium dioxide thin films grown by ALD” - Journal of Crystal Growth – 220, 105-113 (2000).
- ~~~~~ **C** ~~~~~
- [CHE_06]: J. Chen, W.J. Yoo, D.S.H Chan – “Investigation of wet etching properties and annealing effects of Hf-based high-k materials” – Journal of the Electrochemical Society – 153 (5), G483-G491 (2006).
- ~~~~~ **F** ~~~~~
- [FUJ_05]: S. Fujii, N. Miyata, S. Migita, T. Horikawa, A. Toriumi – “Nanometer-scale crystallization of thin films studied by Hf-Chemical etching” – Applied Physics Letters – 86, 212907 (2005).

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse s'est concentré sur l'élaboration et la caractérisation de films minces de HfO_2 déposés par la technique MOCVD liquide en phase pulsée. Ce matériau « high-k » est envisagé pour remplacer les oxydes de grille actuellement utilisés dans les transistors CMOS. La complexité de l'intégration de nouveaux matériaux dans la technologie du silicium impose cependant l'utilisation d'un empilement d'oxyde de grille. Ainsi, le diélectrique est déposé sur une fine couche de SiO_2 piédestal. L'objectif principal a donc été la compréhension des mécanismes de croissance des films minces de HfO_2 (entre 1,5 et 10 nm d'épaisseur) avant leur intégration dans les transistors.

L'élaboration de ce matériau a nécessité l'emploi d'un équipement adapté et proposant une gamme de paramètres de dépôts variées. L'utilisation de l'équipement MOCVD en phase liquide pulsée a répondu à ces critères. En particulier, la fenêtre de température variant de 400°C à 600°C et la présence du système d'injection ont favorisé la croissance du HfO_2 selon de nombreuses conditions expérimentales. Dans le but d'optimiser la décomposition du précurseur et afin d'observer les effets des paramètres de l'équipement, nous avons tout d'abord examiné les conditions de croissance pour une température de 550°C .

A 550°C , la variation des différents paramètres de dépôts, tels que la pression et le flux d'oxygène, n'influence pas les propriétés obtenues. L'analyse de l'impact de la fréquence d'injection a montré que lorsque la fréquence d'injection augmente, la vitesse de croissance est plus élevée et présente une plus grande quantité de sous-produits organiques ; illustré par la présence de carbone, dans les films de HfO_2 . L'augmentation de la fréquence d'injection implique le ralentissement des mécanismes de désorption dans le réacteur. Cette étude a mené à l'utilisation d'une fréquence d'injection relativement basse, de 0,2 Hz, mais qui assure une bonne décomposition du précurseur. Ce procédé établi, la caractérisation du matériau a mis en évidence que lorsque le film est inférieur à 3 nm d'épaisseur, le matériau se trouve dans une structure amorphe. Sa croissance se situe dans un régime de transition où les films sont sous-stoechiométriques en oxygène ($[\text{O}]/[\text{Hf}] = 1,6$) et constitués de lacunes d'oxygène. Par contre, pour des couches de HfO_2 d'épaisseur supérieure à 3 nm, le matériau est polycristallin, sans orientation préférentielle et dans la phase monoclinique. Dans cette gamme d'épaisseur, deux effets peuvent encore être distingués :

- ☞ Lorsque la croissance est inférieure à 10 nm, le film reste sous-stoechiométrique en oxygène ($[\text{O}]/[\text{Hf}] = 1,7$).
- ☞ Au-delà de cette épaisseur, le matériau devient stoechiométrique et son énergie de bande interdite se rapproche des valeurs du matériau massif.

La croissance et les propriétés physiques du HfO_2 à cette température sont reproductibles et stables. Nous avons donc finalisé cette première étude par l'analyse des capacités. Les paramètres caractéristiques validant la qualité du diélectrique sont en premier lieu, l'épaisseur d'oxyde équivalente (EOT), la densité de courant de fuite J_f et la constante diélectrique. Les résultats sont comparés à un oxyde de grille SiO_2 de référence de 2 nm d'épaisseur. Les performances du HfO_2 indiquent un gain en densité de courant de fuite de 4 ordres de grandeur par rapport à l'oxyde de grille SiO_2 . En particulier une EOT de 1,1 nm est obtenue avec un courant J_f de $0,84 \text{ A/cm}^2$. La constante diélectrique évaluée à 19,5, est en accord avec l'état de l'art actuel.

A cette température le matériau présente des propriétés physiques stables et le procédé choisi a été établi comme référence. Nous avons donc poussé plus loin la compréhension de la croissance des films. En se basant sur la littérature, nous avons observé que suivant la phase cristalline du matériau, celui-ci peut donner des valeurs de constante diélectrique plus élevées. Nous avons donc cherché à obtenir les autres phases du HfO_2 . Pour cela, la croissance du HfO_2 à plus faible température de croissance (430°C), a été testée.

Dans ces conditions, le matériau est apparu plus sensible aux paramètres de dépôts. La variation du flux d'oxygène ainsi que de la fréquence d'injection ont démontré des fortes variations de la vitesse de croissance. Comme lors des dépôts à 550°C , une fréquence d'injection élevée engendre une plus forte contamination en carbone dans les films. Cependant, l'écart est encore plus marqué à cette température. La décomposition du précurseur est moins efficace. En parallèle, l'augmentation du flux d'oxygène ne réduit pas la contamination en carbone et n'influence pas le caractère sous-stoechiométrique des films. En conséquence, le procédé de croissance établi à cette température s'est avéré être identique à celui obtenu pour une température de 550°C soit une fréquence d'injection de 0,2 Hz et un flux d'oxygène de 1700 sccm. Pour ces conditions le matériau existe, comme à 550°C , selon deux types de structures. L'analyse fine des couches amorphes indique que les films présentent des inclusions de nano-cristaux qui ne génèrent pas d'ordre à longue distance dans le matériau. Lors de la croissance, la taille des cristaux augmente avec l'épaisseur et le matériau devient polycristallin. Dans ce cas, la caractérisation des films indique que le HfO_2 est constitué d'un mélange des phases orthorhombique et monoclinique. Il est probable que la présence du carbone, comme impureté dans les couches, soit responsable de l'apparition des grains dans la phase orthorhombique. Il est aussi envisageable que le carbone génère des contraintes dans le matériau ce qui stabilise les grains dans la phase orthorhombique.

Les performances électriques sont aussi identifiées. A cette température, une EOT de 1,2 nm pour une densité de courant de fuite de $1,66 \text{ A/cm}^2$ a été estimée. La légère perte des performances électriques est principalement attribuée à l'augmentation du taux de carbone dans les films par rapport aux dépôts

effectués à 550°C. La constante diélectrique obtenue est de l'ordre de 27,3. Cette amélioration semble être dépendante des phases cristallines obtenues dans ces conditions.

Durant toute cette étude, différents phénomènes sont communs quels que soient les paramètres de croissance :

- ✎ Les films sont contaminés en carbone ou ligands organiques. Cette contamination est minimale quand la température de dépôt est de 550°C.
- ✎ Les films, dans la gamme d'épaisseur variant de 1,5 à 10 nm, sont sous-stoechiométriques en oxygène, avec un rapport des concentrations $[O]/[Hf]$ qui augmente avec l'épaisseur. L'état sous oxydé des films a aussi été relié à la présence de lacunes d'oxygène dans les films.
- ✎ Il existe pour toutes les températures de croissance, une épaisseur de transition entre l'état amorphe et cristallin. Cette épaisseur seuil est difficile à identifier pour les faibles températures de dépôt, et l'utilisation de la gravure humide pour la déterminer a permis d'identifier que la phase, la taille des cristaux, la contamination en carbone et la densité des couches influencent le passage entre la structure amorphe et cristalline. De plus, il a été observé que plus la température de croissance augmente, plus l'épaisseur de transition diminue.
- ✎ En parallèle, les analyses d'ellipsométrie spectroscopique dans les UV profond ont démontré que la réponse optique du matériau est aussi fonction de sa structure. En effet, les films amorphes ou nano-cristallisés présentent une valeur du seuil d'absorption E_g de 6,1 eV alors que, lorsque le matériau est polycristallin, E_g varie entre 5,59 et 5,86 eV. Autrement dit, ces données se rapprochent de la valeur théorique de 5,62 eV pour le HfO_2 massif. Le décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies n'est, à l'heure actuelle, pas clairement attribué à un phénomène particulier, et différentes hypothèses sont émises :
 - la présence de défaut (comme le carbone) ou les lacunes,
 - la présence d'excitons
 - l'état de cristallisation du film
 - le confinement quantique.

Ces deux derniers arguments s'adaptent bien aux propriétés de nos films. L'effet quantique, lié à la taille des grains, indique que lorsque le HfO_2 est nano-cristallisé, l'électron piégé décale le spectre optique vers les hautes énergies.

Finalement, cette étude a mis en évidence de nombreux phénomènes lors de la croissance du HfO_2 en couche mince et différentes perspectives peuvent être envisagées :

- ✎ Tout d'abord afin d'aller plus loin dans l'intégration du HfO_2 , des études sur le recuit des films doivent être effectuées. En effet, nous avons vu que le matériau cherche à se stabiliser dans sa phase stable monoclinique. Les contraintes appliquées lors des traitements thermiques ont tendance à stabiliser cette phase. L'impact des différents procédés thermiques reste donc à évaluer pour ces films.
- ✎ L'impact des recuits oxydants sur la diminution des lacunes d'oxygène devrait être examiné. Dans la littérature, il a été mis en évidence que les recuits sous ozone ou sous atmosphère oxydante à basse pression pouvaient corriger la présence de lacunes dans les films [WAN_03].
- ✎ Nous avons vu que la gravure par voie humide pouvait être utilisée comme technique de caractérisation pour l'évaluation de la structure cristalline de films minces. Cette méthode pourrait être développée pour d'autres matériaux et employée comme moyen d'analyse des films, sans que cela nécessite de casser les plaques ou encore de les sortir de l'environnement de la salle blanche. Cela permettrait un gain de temps sur l'analyse et l'interprétation.
- ✎ De la même manière, l'ellipsométrie spectroscopique dans les UV profond pourrait être employée comme outil de caractérisation en salle blanche. La mise en place de modèles pour déterminer les propriétés optiques et leurs incidences sur les caractéristiques physiques du matériau pourrait faciliter les interprétations en évitant de croiser de nombreuses techniques de caractérisations qui sont souvent longues et coûteuses.
- ✎ Enfin, la recherche actuelle se tourne de plus en plus vers le dopage ou l'élaboration d'alliage avec comme matériau de base le HfO_2 . Ainsi des thèses et des publications sur l'incorporation d'oxyde d'yttrium, d'oxyde de lanthane ou encore d'oxyde de zirconium voient le jour. L'objectif de ces composés est de stabiliser la phase cubique ou tétragonale du HfO_2 afin d'obtenir des constantes diélectriques plus élevées.

Référence :

[Wang_2003]: S.J. Wang, P.C. Lim, A.C.H Huan, C. Liu, J.W. Chai, S.Y. Chow, J.S Pan, Q. Li and C.K. Ong – “Reaction of SiO_2 with hafnium oxide in low oxygen pressure” – Applied Physics Letters –82, 13 (2003).

ANNEXES

ANNEXE I : Mécanismes de conduction dans les oxydes de grilles

Dans une structure métal isolant semiconducteur idéale, la conductance de l'oxyde est supposée nulle. Dans les cas réels, la conduction des porteurs existe dans les isolants, quand la température ou le champ électrique sont suffisamment élevés. Le champ électrique dans un diélectrique, lorsqu'il est polarisé, est décrit par la relation :

$$E_i = E_s \left(\frac{\epsilon_s}{\epsilon_i} \right)$$

ou E_i et E_s sont les champs électriques dans l'isolant et le semiconducteur ; et ϵ_i et ϵ_s les permittivité correspondantes.

1. Paramètres des équations

E : le champ électrique appliqué

C_1 : constante liée à la masse effective

E_0 : constante liée à la hauteur de barrière

ϕ_B : hauteur de barrière

m^* : masse effective

$$V = Ed$$

d : épaisseur de l'isolant

A^* : Constante effective de Richardson

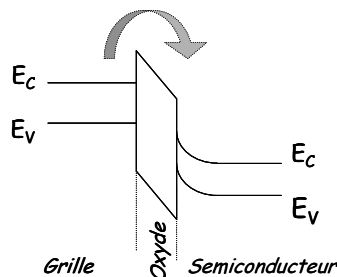
ϵ_i : permittivité de l'isolant

$$a = \sqrt{q / 4\pi\epsilon_i d}$$

2. Quelques exemples de mécanismes de conductions

2.1 Emission Schottky : conduction thermoïonique

Le mécanisme dépend principalement du passage des électrons, d'énergie cinétique élevée, entre la bande de valence et la bande de conduction de l'oxyde de grille (voir schéma).

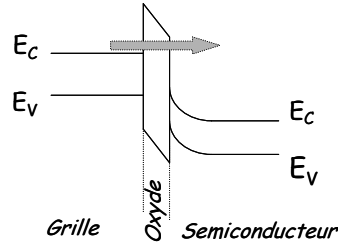


La densité des courant des électrons J est exprimée par :

$$J = A^* T^2 \exp \left[\frac{-q(\Phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon})}{kT} \right] \sim T^2 \exp(+a\sqrt{V}/T - q\Phi_B/kT)$$

2.2. Conduction tunnel direct

Le courant dépend des électrons qui passent directement à travers la barrière de l'oxyde si celui est suffisamment mince. L'émission tunnel est causée par l'ionisation du champ des électrons piégés dans la bande de conduction ou par les électrons qui traversent l'énergie de Fermi du métal pour aller dans la bande de conduction de l'isolant, par effet tunnel. Ce mécanisme a la plus forte dépendance vis-à-vis de la tension appliquée et est essentiellement indépendante de la température.



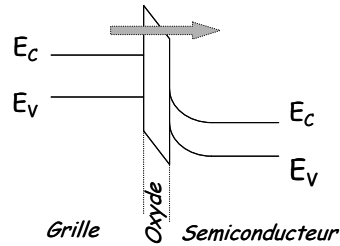
La densité de courant J prend alors la forme:

$$J = E^2 \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m^*} (q\Phi_B)^{3/2}}{3q\hbar E} \right] \sim V^2 \exp(-b/V)$$

2.3. Conduction tunnel de type Fowler-Nordheim :

Le courant tunnel est assisté par le champ électrique. En présence de forts champs, les électrons ont une probabilité non nulle de passer à travers une barrière triangulaire d'épaisseur inférieure à celle de l'oxyde. Pour un champ électrique élevé : le transport du courant dépend fortement du champ électrique, et la densité de courant est décrite par la relation :

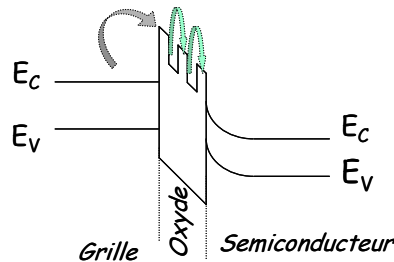
$$J = \frac{q^2}{16\pi\hbar\Phi_B} E^2 \exp \left[-\frac{4\sqrt{m^*} (q\Phi_B)^{3/2}}{3q\hbar E} \right]$$



2.4. Courant de conduction type Pool-Frenkle

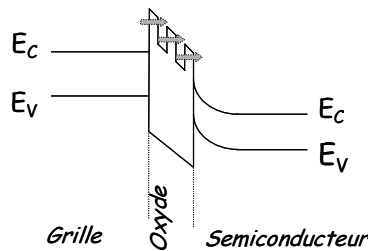
Les électrons ont une énergie cinétique suffisante pour passer par-dessus la barrière d'énergie de l'oxyde. Ils migrent ensuite dans la bande de conduction de l'oxyde jusqu'à ce qu'ils soient capturés par un autre défaut. Ce mécanisme de conduction est dû à l'augmentation du champ électrique par l'excitation thermique des électrons piégés dans la bande de conduction. Dans ce cas la hauteur de barrière est la profondeur du puit de potentiel et l'expression de J est de la forme suivante :

$$J = E \exp \left[\frac{-q(\Phi_B - \sqrt{qE/\pi\epsilon_i})}{kT} \right] \sim V \exp(+2a\sqrt{V}/T - q\Phi_B/kT)$$



2.5. Conduction type Hopping

Le mécanisme de type Hopping regroupe de nombreux mécanismes de conduction, comme le Poole-Frenkel. Dans ce cas, l'énergie des électrons est inférieure au maximum d'énergie entre deux défauts voisins. Les électrons traversent par effet tunnel la barrière d'énergie entre deux pièges de l'oxyde.



ANNEXE II : Ellipsométrie Spectroscopique

1. Principe de l'ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est un outil de caractérisation optique très sensible qui permet d'accéder à la connaissance des propriétés physiques d'un échantillon. Cette technique permet de déterminer des propriétés de surface, de volume et d'interface de films minces. Son aspect non destructif en fait un outil très utilisé dans le domaine de la microélectronique car une mesure ellipsométrique peut se faire en temps réel, de façon in situ, dans les équipements.

Son principe est basé sur des propriétés de réflexion de la lumière. En effet, si une lumière polarisée rectilignement est envoyée sur un matériau isotrope, l'état de polarisation de l'onde est modifiée après la réflexion (figure A.II 1). Le champ électrique de l'onde lumineuse peut se décomposer selon deux axes propres dont l'un est perpendiculaire au plan d'incidence (onde s) et l'autre parallèle à ce plan (onde p).

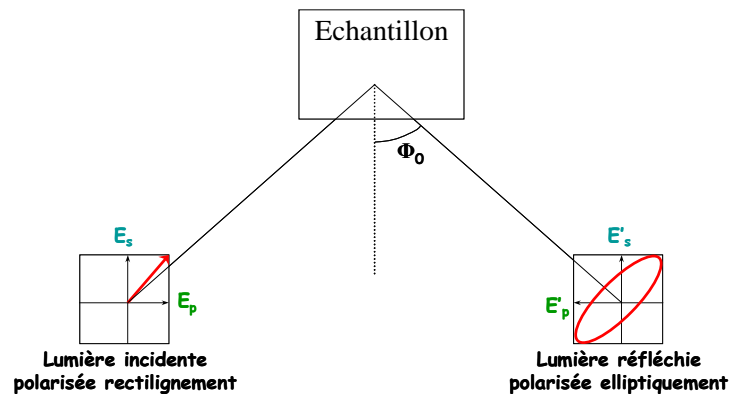


Figure A.II 1: Principe général de l'ellipsométrie

Soient r_p et r_s les coefficients de réflexion complexes, de modules $|R_p|$, $|R_s|$ et de phase δ_p , δ_s , de chacune des ondes p et s. Le changement de polarisation après réflexion peut-être caractérisé par le rapport ρ des coefficients de Fresnels r_p et r_s (équation [A.II 1]) :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{j\Delta} \quad [\text{A.II 1}]$$

Les valeurs Ψ et Δ représentent respectivement le rapport des amplitudes et le déphasage entre les ondes p et s du champ électrique. Ils sont appelés angles ellipsométriques, et sont les grandeurs obtenues durant la mesure.

2. L'ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase

Dans ce montage, le polariseur et l'analyseur sont fixes (figure A.II 2). Le modulateur est placé après le polariseur. Le modulateur est basé sur le principe de la photoélasticité, c'est-à-dire le changement des propriétés optiques d'un matériau sous contrainte. Dans le modulateur, la contrainte varie sinusoidalement ce qui module la biréfringence à la pulsation ω . On introduit alors un déphasage périodique δ entre les deux composantes du champ E de la forme [A.II 2]:

$$\delta = A \sin(\omega t) \quad [\text{A.II 2}]$$

Le courant détecté devient périodique et les informations sur le système étudié sont obtenues par analyse harmonique du courant.

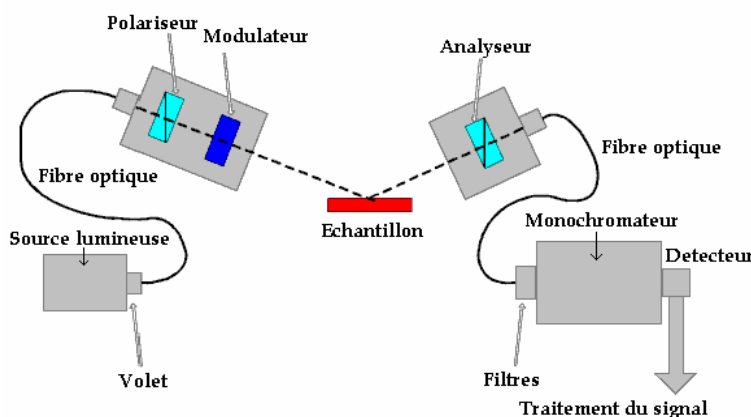


Figure A.II 2: dispositif optique de l'ellipsomètre à modulation de phase.

La source de lumière est composée de deux lampes. Une lampe à arc de Xénon haute pression de 125 W qui émet dans la gamme spectrale de 1,3 à 4,2 eV (900 à 290 nm). Une lampe Deutérium qui couvre la gamme spectrale 4,2 à 8 eV (290 nm à 155 nm). A la sortie de la source, un obturateur mécanique est utilisé pour mesurer la lumière parasite. La lumière est transmise à l'ensemble polariseur/modulateur au moyen d'une fibre optique

3. Intérêt de l'ellipsométrie Spectroscopique dans les UV profonds (DUV) pour les matériaux « high-k »

Les matériaux « high-k » sont transparents dans le domaine du visible. Les diélectriques à haute permittivité commencent à absorber dans la zone UV, où les photons commencent à être absorbés. Dans ce cas, il est possible d'accéder aux propriétés optiques telles que le seuil d'absorption E_g , les indices optiques et les propriétés cristallines du matériau.

Pour le HfO_2 élaborés dans des gammes d'épaisseurs de l'ordre de 2 - 3 nm, ces informations sont nécessaires pour obtenir des mesures d'épaisseurs fiables. En effet, le HfO_2 a une énergie E_g dans les 6 eV, il apparaît donc nécessaire d'utiliser un ellipsomètre DUV pour pouvoir finement examiner nos films.

4. Modèles de dispersion

De manière générale, la fonction diélectrique ϵ , qui décrit un matériau, est une fonction complexe qui relie l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k_e [A.II 3], [A.II 4] et [A.II 5] :

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad [\text{A.II 3}]$$

avec,

$$\begin{cases} \epsilon_1 = n^2 - k_e^2 \\ \epsilon_2 = 2nk_e \end{cases} \quad \begin{matrix} [\text{A.II 4}] \\ [\text{A.II 5}] \end{matrix}$$

4.1. Cauchy T.

Cette loi est utilisée pour les matériaux diélectriques dans le domaine du visible. Le paramètre d'extinction k est nul car ce modèle s'applique pour les milieux transparents. En conséquence, il n'y a pas d'absorption ($\epsilon_2 = 0$).

Cette loi se définit par les équations [A.II 6] et [A.II 7] :

$$n(\lambda) = A + \frac{B \cdot 10^4}{\lambda^2} + \frac{C \cdot 10^9}{\lambda^4} \quad [\text{A.II 6}]$$

$$k(\lambda) = 0 \quad [\text{A.II 7}]$$

avec les valeurs A,B et C sont des paramètres de la simulation.

4.2. Sellmeier T.

Ce modèle est employé pour les matériaux diélectriques dans le domaine du visible et proche infrarouge. Cette loi est définie par les relations [A.II 8], [A.II 9]

$$n^2(\lambda) = A + B \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad [\text{A.II 8}]$$

$$k(\lambda) = 0 \quad [\text{A.II 9}]$$

4.3. Tauc-Lorentz [JELL_96][CHO_02]

Ce modèle décrit le mouvement des électrons liés aux noyaux, sous l'action d'une onde électromagnétique. La loi TL caractérise un oscillateur. Elle est utilisée pour les matériaux amorphes, qui ont une bande d'absorption. Elle permet ainsi d'accéder à la valeur du seuil d'absorption E_g .

La fonction de dispersion Tauc-Lorentz (TL) peut être utilisée pour caractériser la fonction diélectrique ϵ des films de HfO_2 . Elle est exprimée de la manière suivante [A.II 10], [A.II 11]:

$$\epsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{AE_0 C (E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 E^2} \frac{1}{E} & \text{pour } E > E_g \\ 0 & \text{pour } E < E_g \end{cases} \quad [\text{A.II 10}]$$

et

$$\epsilon_1(E) = \epsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \epsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad [\text{A.II 11}]$$

Ces équations dépendent de l'énergie des photons E et sont définies par quatre paramètres :

A est la matrice de transition des éléments.

C est un coefficient d'élargissement.

E_0 est le pic de transition en énergie.

Et E_g la valeur du seuil d'absorption.

Cette expression tient compte de la contribution des électrons liés sous la forme d'un seul oscillateur (cas des isolants). Cette relation implique que l'absorption soit forte autour de la résonance, sur une largeur de l'ordre de Γ , où Γ est un paramètre d'amortissement (ou coefficient de frottement).

Concernant le diélectrique HfO_2 , lorsqu'il est amorphe une seule loi TL suffit à caractériser le matériau. Cependant, lorsque la cristallinité évolue, il est nécessaire d'adapter le modèle par l'ajout d'une ou plusieurs TL qui vont caractériser les transitions optiques spécifiques du changement d'état.

Références de l'Annexe II :

- [CHO_02]: Y.J Cho, N.V Nguyen, C.A Richter, J.R Ehrstein, B.H Lee, J.C Lee –“Spectroscopic ellipsometry of high-k dielectric HfO_2 films and high temperature annealing effects on their optical properties”- Applied Physics Letters, 80, 7 (2002).
- [JELL_96]: Jellison, Modine – “Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region“ - Applied Physic Letters – 69 (3), 371-373 (1996).

ANNEXE III : Les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques

1. Réflexion Totale Atténuée : ATR-FTIR

1.1. Principe

Cette technique de spectroscopie par faisceau infrarouge (IR) est appelé FTIR (Fourier Transformed Infra Red). C'est un outil de caractérisation relativement simple et rapide, qui permet d'analyser en volume et en surface la nature des liaisons chimiques d'un matériau déposé sur un substrat peu absorbant. L'échantillon est soumis à un rayonnement IR soit en transmission soit en réflexion (mode ATR). Les molécules vont être excitées et vont absorber une partie de l'énergie lumineuse. La fréquence de vibration moléculaire à laquelle l'énergie lumineuse est absorbée dépend de l'environnement chimique et de la nature des liaisons, ainsi que de la masse des atomes constituant le matériau.

L'absorbance est donnée par la relation suivante [A.III 1] :

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad [\text{A.III 1}]$$

Où T est la transmittance, égale à I_t/I_0 , avec I_0 et I_t , les intensités incidente et transmise. Dans le cas des analyses en transmissions, un spectre de référence sur un substrat vierge est acquis. Ensuite, grâce au rapport des intensités des spectres bruts des échantillons analysés et du spectre de référence, il est possible d'accéder au spectre d'absorption de l'échantillon.

1.2 Montage

La méthode utilisée pour caractériser les films ultra-minces de HfO_2 est représentée sur la figure A.III 1. La surface à étudier est plaquée contre la base du prisme. L'espace d'air de quelques nanomètres entre le prisme et l'échantillon amplifie le signal parallèlement au plan d'incidence du faisceau (polarisation p) [ROC_02].

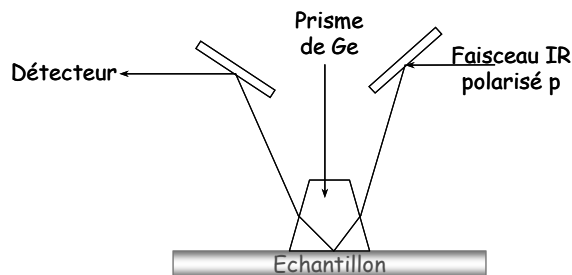


Figure A.III 1: Montage en mode ATR

Le domaine spectral est limité par la transparence du prisme. Avec le prisme en germanium la région spectrale employée varie entre 650 cm^{-1} et 5000 cm^{-1} . Cette méthode permet de caractériser des surfaces de 2-3 nanomètres jusqu'à 50 nm de profondeur.

Le spectromètre utilisé en ATR, est le modèle IFS 55 de Bruker. Le système utilise un interféromètre de Michelson pour moduler les intensités de toutes les longueurs d'onde du spectre IR. Il est équipé d'un détecteur HgCdTe refroidi à l'azote liquide. Pour nos échantillons, les spectres IR ont été obtenus avec 200 acquisitions et une résolution de 4 cm^{-1} .

Les analyses ATR ont été réalisées grâce à la formation et l'aide de Névine Rochat du CEA-LETI.

2. La Diffusion des Rayons X (XRD)

La technique XRD est employée pour étudier la structure cristallographique des matériaux.

Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ et d'incidence θ sur un échantillon, et à observer la diffraction selon les plans cristallographiques. La structure cristalline de l'échantillon peut ainsi être identifiée.

Cette technique utilise la loi de Bragg, c'est-à-dire qu'il n'existe que certaines valeurs de λ et θ pour lesquelles les plans réticulaire (hkl) du matériau vont engendrer une réflexion du faisceau incident. La loi de Bragg s'exprime par la relation [A.III 2] :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad [\text{A.III 2}]$$

d_{hkl} est la distance inter réticulaire,

θ l'angle d'incidence des rayons X,

n l'ordre de la diffraction ,

et λ la longueur d'onde des rayons X.

Pour obtenir les conditions de diffraction, l'un ou l'autre des paramètres λ et θ peuvent être fixés. Deux méthodes peuvent alors être utilisées. La méthode de Laue utilise un faisceau polychromatique (λ

variable) et une incidence fixe. La méthode du cristal tournant utilise un faisceau monochromatique (λ fixe) et une incidence θ variable.

L'équipement utilisé est un diffractomètre à haute résolution Panalytical X-Pert de Philips, équipé d'une anode de cuivre. La méthode du cristal tournant est utilisée. Les analyses ont été effectuées en incidence rasante avec un angle fixe de $0,5^\circ$ et une échelle de 2θ variant de 10° à 100° .

Les analyses XRD ont été réalisées, au CEA-LETI, par Guy Rolland et Michel Burdin

3. La Réflectivité des Rayons X (XRR)

Le principe de la technique XRR repose sur la mesure de la réflectivité spéculaire d'un faisceau parallèle de rayons X mesurée en incidence rasante, dans la gamme de 0 à 5° [VAN_00].

Lorsqu'un faisceau de rayons X arrive sur la surface de l'échantillon sous un angle α_0 très faible (mesuré entre le plan de l'échantillon et la direction du faisceau), il est entièrement réfléchi. C'est le palier de réflexion totale. A partir d'un angle critique α_c , le faisceau n'est plus totalement réfléchi. La valeur de cet angle dépend alors de la densité du matériau. Au-delà de cet angle, une partie du faisceau pénètre dans l'échantillon et l'intensité de la réflexion diminue. L'interaction entre les rayons réfléchis par la surface et ceux réfléchis par l'interface substrat/film provoque l'apparition de franges d'interférence lorsque l'angle α augmente (figure A.III 2).

Les grandeurs évaluées par cette technique sont :

- ∞ La densité, donnée par la connaissance de l'angle critique de réflexion totale α_c .
- ∞ L'épaisseur de la couche, estimée par la distance entre deux oscillations, soit la période des franges d'interférence. Ainsi, plus la couche est épaisse, et plus les oscillations sont serrées. De même, plus l'amplitude des oscillations est forte et plus la différence de densité entre la couche et le substrat est importante.
- ∞ les rugosités de surface et d'interface (substrat/film et film/air) sont liées à l'amortissement des oscillations.

L'épaisseur, dans le cas d'une simple couche, se détermine en pratique à partir de la quantité [A.III 3]:

$$p = \frac{2}{\lambda} \sqrt{\cos^2 \alpha_c - \cos^2 \alpha} \quad [\text{A.III 3}]$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X, p est l'ordre de réflexion (nombre entier), α_c est l'angle critique

et les α_i sont les angles correspondant au minimum. L'épaisseur de la couche est alors donnée par la pente de la droite.

Les mesures XRR et les analyses des spectres ont été effectuées par E. Nolot du CEA-LETI et J.P Gonchond de STMicroelectronics.

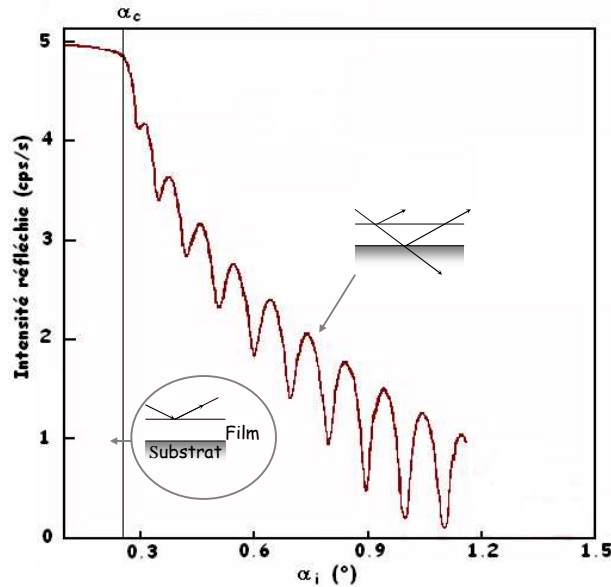


Figure A.III 2: Exemple de spectre de réflectivité des rayons X

4. Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS)

La technique SIMS consiste en la pulvérisation des atomes de la surface d'un échantillon par bombardement d'un faisceau d'ions primaires de faible énergie (quelques keV) (Césium, Oxygène, Argon ou Xénon). Une partie des atomes éjectés sont ionisés. Ces ions secondaires, positifs ou négatifs, ont des rapport masse sur charge caractéristiques. Leur analyse par un spectromètre de masse permet d'identifier la nature des espèces de surface et d'en déterminer la concentration.

Les analyses du HfO_2 , qui ont été réalisés à partir d'un faisceau d'ions primaires Cs^+ d'énergie 2 kV, fournissent des ions du type M-Cs^+ et M-Cs^{2+} (M étant l'atome analysé). Les signaux des ions secondaires produit par le bombardement de surface sont détectés avec un analyseur CAMECA IMS-5f [HOL_02]. Les ions, du type M-Cs^{2+} , sont utilisés pour les éléments électronégatifs, comme l'oxygène ou l'azote.

Les profils SIMS ont été effectués par Philippe Holliger du CEA-LETI.

5. La Rétrodiffusion élastique de Rutherford (RBS)

Le principe de la RBS utilise le phénomène de collision élastique entre un faisceau de particules incidents et les atomes de la cible. Généralement, l'échantillon est bombardé par un faisceau monochromatique d'ions légers tels que l'hydrogène ou l'hélium (énergie entre 1 et 4 MeV). Les interactions ions/atomes seront d'autant plus fortes que la masse des éléments sera grande. L'analyse des particules rétrodiffusées permet d'obtenir des informations sur les masses présentes dans la cible et leurs concentrations. Les spectres RBS donnent accès à l'épaisseur et à la composition des couches. La RBS est bien adapté à des films de forte densité sur des substrats légers, où le spectre RBS est de forte intensité, exempt de bruit de fond.

Les mesures RBS ont été réalisés par Denis Jalabert et François Pierre du CEA.

6. La Microscopie à Force Atomique (AFM)

La technique de mesure AFM permet de caractériser la morphologie des surfaces. Elle permet d'évaluer et de quantifier les variations de la topographie.

Son principe repose sur l'interaction des forces atomiques (Van Der Waals, et forces électrostatiques) entre une micro-pointe et l'échantillon. La surface est balayée par une pointe à faible rayon de courbure. L'extrémité de la pointe est placée au bout d'un levier sensible aux interactions atomiques entre la pointe et l'échantillon. L'autre extrémité du levier est fixée sur un tube piézoélectriques qui s'étend ou se rétracte afin de conserver le contact avec la surface à analyser.

La déflexion de la pointe avec la topographie de surface est très faible car les forces détectées sont de l'ordre du nanonewton. Pour quantifier cette déflexion, un faisceau laser est envoyé sur l'extrémité mobile du levier, puis récupéré après réflexion par un photo-détecteur. La déviation verticale du faisceau sur le détecteur est directement liée à la morphologie de surface.

Références de l'Annexe III :

- [ROC_02] : N. Rochat, A. Chabli, F. Bertin, M. Olivier, C. Vergnaud, P. Mur – "Attenuated total reflection spectroscopy for infrared analysis of thin layers on a semiconductor substrate" – Journal of Applied Physics – 91, 8 (2002).
- [VAN_00]: A. Van der Lee - "Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications" - Solid State Sciences - 2, 257 (2000).

ANNEXE IV : La spectroscopie des photoélectrons à résolution angulaire (AR-XPS)

La spectroscopie de photoélectrons est une technique d'analyse de surface particulièrement adaptée à l'analyse des matériaux « high-k ». En effet, cette méthode permet de détecter les éléments chimiques pour des couches d'épaisseur nanométrique. De plus, la profondeur d'analyse, de l'ordre de 10 nm, permet de sonder l'interface « high-k »/Si. L'environnement chimique et la nature des liaisons peuvent donc être caractérisés par cette technique.

Les mesures XPS ont été effectuées grâce à un spectromètre S-Probe de « surface science instruments ».

1. Principe [VAL_99]

L'analyse XPS permet une analyse qualitative et quantitative des éléments chimiques situés à la surface de l'échantillon. La surface est irradiée par un faisceau de rayons X mou (1,486 keV) et monochromatique. Tout électron de cœur d'énergie inférieure à l'énergie des rayons X peut-être excité. Les électrons de cœur sont émis par effet photoélectrique avec une certaine énergie cinétique E_c (figure A.IV 1(a)) [EBE_97]. La mesure de E_c permet de connaître les énergies de liaison des principaux niveaux électroniques des éléments chimiques en exprimant le bilan énergétique [4] :

$$h\nu = E_l + E_c + \phi_{\text{spec}} \quad [\text{A.IV 1}]$$

avec $h\nu$ l'énergie des photons X (connue),

E_l , l'énergie de liaison d'un niveau de cœur d'un élément donné (calculée),

E_c , l'énergie cinétique du photoélectron (mesurée),

et ϕ_{spec} la différence des travaux de sortie entre la surface de l'échantillon et l'analyseur (énergie constante).

Le diagramme énergétique du processus de photoémission qui permet d'obtenir la relation [A.IV 1] est représenté sur la figure A.IV 1(b).

Le couplage spin-orbite crée une levée de dégénérescence de certains niveaux d'énergie de cœur. Le moment cinétique total, J , qui est la somme du moment orbital J_o et du moment de spin J_s peut être égal à 1/2 ou 3/2. On parle alors des niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ où l'indice indique la valeur du moment cinétique total. Ainsi, la technique XPS permet de connaître avec précision les niveaux d'énergie pour tous les

éléments de surface. Les énergies de liaisons sont spécifiques à chaque élément chimique et sont sensibles à l'environnement chimique, c'est-à-dire aux liaisons qui existent entre l'élément et ses voisins.

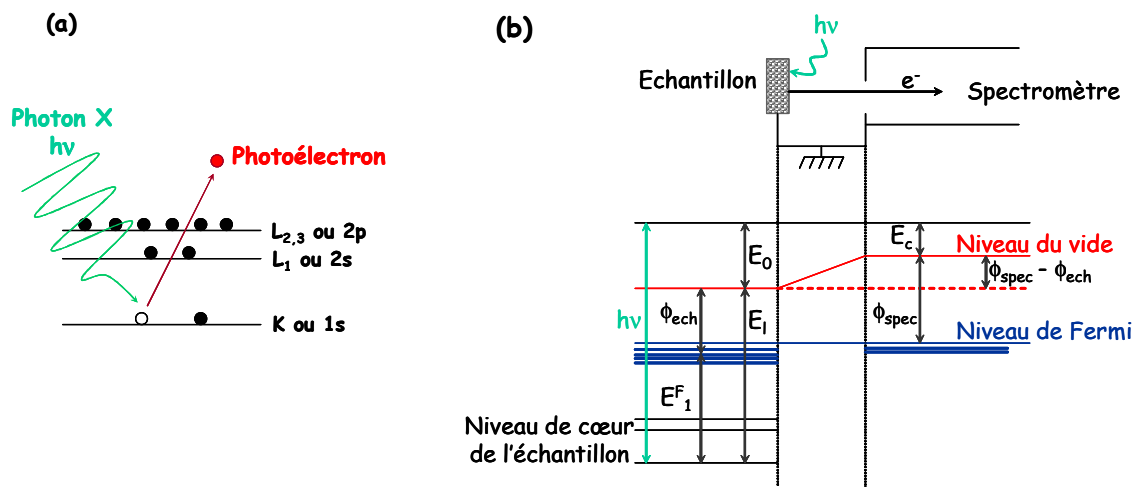


Figure A.IV 1: Phénomène de photoémission. (a) Principe de photo-excitation sous l'effet d'un rayonnement X. (b) Diagramme énergétique du principe de photoémission sur un échantillon.

L'analyse XPS permet l'identification qualitative et quantitative des éléments présents à la surface de l'échantillon (sauf H et He). L'XPS caractérise l'environnement chimique, que forme chaque élément, par l'analyse des valeurs d'énergie de certains niveaux électroniques.

2. Le déplacement chimique

L'énergie d'un niveau peut varier selon la nature des liaisons entre atomes. L'étude de ce déplacement permet de déterminer les différents types de liaison d'un atome. Au premier ordre, le déplacement est proportionnel au transfert de charge de la liaison chimique entre l'atome et son voisin ce qui favorise la discrimination des états de liaison d'un même élément (métal, oxyde, nitrure, carbure). La connaissance des électronégativités permet de prédire le déplacement énergétique observé sur les spectres XPS pour un élément donné, suivant les règles suivantes :

- ⌘ Le déplacement d'un niveau vers les hautes énergies de liaison est dû à un atome voisin B plus électronégatif que l'atome principal A. De même, le déplacement vers les plus basses énergies de liaison est dû à un atome B voisin moins électronégatif.
- ⌘ Les effets des différents voisins B de l'atome A s'additionnent. Autrement dit, le déplacement sera d'autant plus important que le nombre de voisins électronégatifs sera important.

Les acquisitions des spectres XPS ont été réalisées par E. Martinez et O. Renault du CEA-LETI.

Références de l'annexe IV :

- [EBE_97]: J.P Eberhart – “Analyse structurale et chimique des matériaux” – Editions Dunod, Paris (1997).
- [VAL_99]: C. Vallée – Thèse :”Dépôt à basse température de couches minces d’oxyde de silicium élaborées en plasma oxygène/ organosilicié dans un réacteur hélicon » - Université de Nantes (1999).

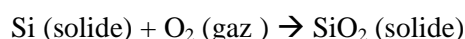
ANNEXE V : Croissance de films minces de SiO₂

Le dépôt de silice s'obtient par la technique CVD, et le matériau SiO₂ déposé sur le substrat ne consomme pas de silicium [WOL_87].

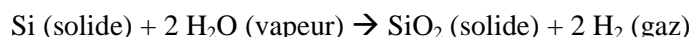
1. Croissance du SiO₂ par oxydation thermique :

L'oxydation thermique consiste à exposer le substrat de silicium sous une atmosphère oxydante, à haute température, entre 700°C et 1100°C.

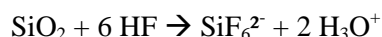
- ☞ Si le précurseur oxydant est l'oxygène di-atomique, l'oxydation est dite sèche et la réaction est de la forme suivante :



- ☞ Si le précurseur est de la vapeur d'eau, l'oxydation est dite par voie humide et la réaction prend la forme :



- ☞ Il est aussi possible de partiellement désoxyder ces oxydes afin d'obtenir des oxydes thermiques amincis. Cette désoxydation s'effectue par immersion dans une solution d'acide fluorhydrique faiblement concentré, à 1%, pour assurer un bon contrôle de l'amincissement. La réaction avec le HF est la suivante :



La vitesse d'attaque du SiO₂ dans cette solution a été mesurée à 7 nm/min (à 23 °C). Par cette technique, il est possible d'atteindre des épaisseurs de SiO₂ de 0.4 nm. En dessous la couche n'est plus conforme et la qualité du SiO₂ n'est pas assurée.

2. Croissance du SiO₂ par oxydation chimique

L'oxydation chimique d'un substrat de silicium consiste à l'immerger dans une solution liquide diluée en présence d'espèces oxydantes [TAR_00].

Les différents types de préparations de film de SiO₂ ultra-minces (1 nm maximum) sur silicium correspondent aux nettoyages présentés ci-dessous.

- ☞ Le nettoyage SC1 (Standard Clean 1) s'effectue par immersion du substrat de silicium dans un bain de pH 9, composé d'ammoniaque (NH₃), d'eau oxygénée H₂O₂ et d'eau dé-ionisée.

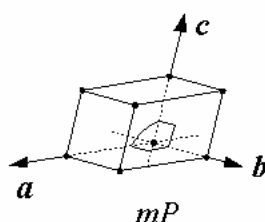
- ✎ Le nettoyage SC2 (Standard Clean 2) est réalisé par l'immersion de la plaque dans un bain d'acide de pH inférieur à 1. Il est composé d'acide chlorhydrique (HCl), d'eau oxygénée et d'eau dé-ionisée. L'immersion de la surface de silicium durant plusieurs heures permet d'obtenir une couche de silice ultra-mince, inférieure à 0.3 nm. Cependant des liaisons Si-H sont détectées sur environ 35 % de la surface de SiO₂ créée [PET_02].
- ✎ Le nettoyage RCA (Radio Corporation of America) est le plus couramment utilisé dans l'industrie de la microélectronique. Il consiste à enchaîner un SC1 et un SC2 [KER_70].
- ✎ Le nettoyage DDC (Diluted Dynamic Clean) est une oxydation par ozone dissout. Il remplace le RCA en limitant l'utilisation de produits chimiques coûteux et dangereux. Il consiste en un enchaînement de désoxydations (bain HF) et d'oxydations (bain d'ozone). Les pH sont de l'ordre de 3 pour le bain d'ozone et de 1,5 pour le bain HF.

ANNEXE VI: Structures cristallines du HfO_2

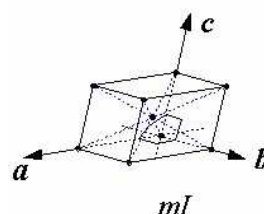
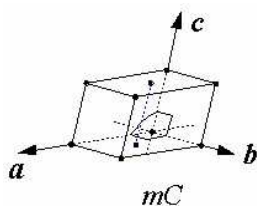
1. Famille cristalline monoclinique

Dans cette famille, deux angles (α et γ) sur trois sont droits. Il existe deux types de réseau :

- le réseau mP c'est-à-dire monoclinique Primitif. Pour les mailles primitives, les nœuds de réseaux se trouvent au sommet de la maille.

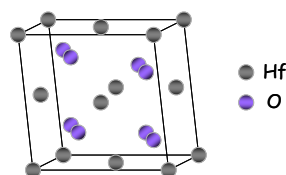


- le réseau mC pour monoclinique Centré. Dans ce cas, un nœud de réseau est situé au centre de la maille définie par les axes a et c. en outre, la maille mC peut être transformée en maille mI. La maille mI présente un nœud du réseau au centre du volume de la maille.



Dans le cas du HfO_2 la fiche JCPDS de diffraction des rayons X de la phase monoclinique, les paramètres de maille sont :

$$\begin{aligned} a &= 5,2851 \text{ \AA}, b = 5,1819 \text{ \AA} \\ c &= 5,1177 \text{ \AA} \text{ et } \beta = 99,259^\circ \end{aligned}$$

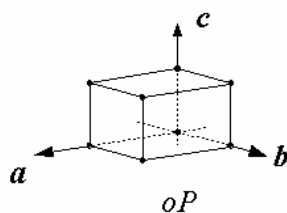


2. Famille cristalline orthorhombique

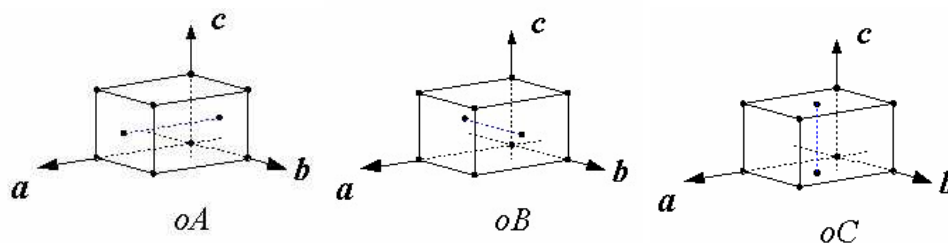
Dans la famille cristalline orthorhombique, a b c et les trois angles sont droits. Quatre types de réseaux existent : oP, oS, oI et oF. Comme la symétrie de la maille conventionnelle n'impose aucune

priorité sur les axes, les trois réseaux oA, oB et oC sont équivalents suite à un changement des axes et sont indiqués comme oS.

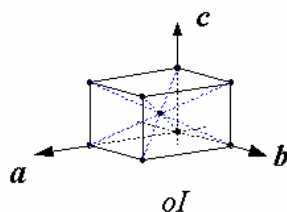
↻ Réseau orthorhombique primitif oP



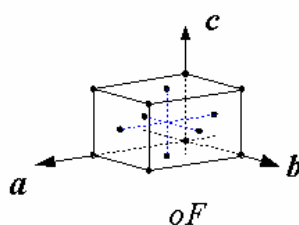
↻ Réseau orthorhombique à une face centrée et les trois réseaux oA, oB et oC



↻ Réseau orthorhombique à volume centré



↻ Réseau orthorhombique toutes faces centrées.

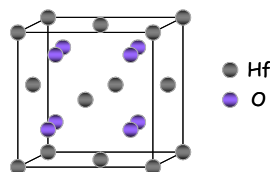


Les paramètres de maille obtenus pour la phase orthorhombique d'après la fiche JCPDS :

$$a = 0,501 \text{ nm}$$

$$b = 0,506 \text{ nm}$$

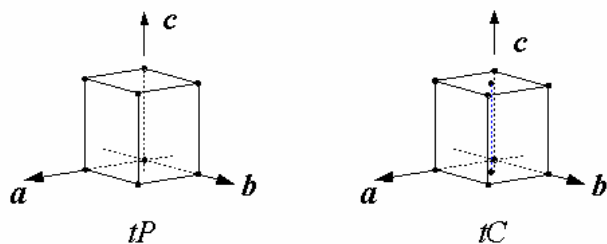
$$c = 0,522 \text{ nm}$$



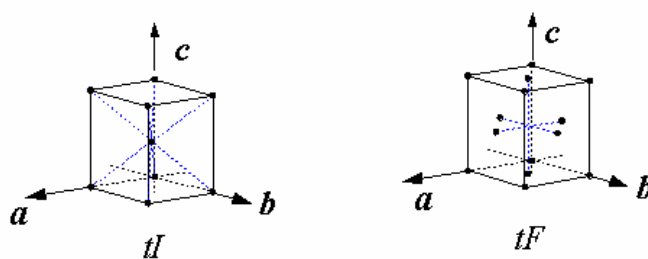
3. Famille cristalline tétragonale

Dans cette famille, $a = b$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ et deux types de réseaux existent : tP et tI

- Le réseau tétragonal primitif. Le réseau tC est équivalent au réseau tP avec un choix des axes différents



- Le réseau tétragonal à volume centré. Le réseau tF est équivalent au réseau tI avec un choix des axes différents.



Selon les fiches JCPDS, pour le HfO_2 les paramètres de mailles sont :

$$a = b = 0,514 \text{ nm}$$

$$c = 0,525 \text{ nm}$$

ANNEXE VII : Etude du transport du précurseur dans le réacteur

Les phénomènes de transport du précurseur et de ses produits de décompositions ont été étudiés par modélisations chimiques.

Un des objectifs de ces simulations est l'amélioration du procédé industriel, grâce à la compréhension de l'incorporation de groupements carbonés dans la couche et du profil des vitesses de dépôt. Le transport des réactifs de l'évaporateur jusqu'au substrat a été simulé, et une modélisation simplifiée de leur réactivité a été réalisée.

1. Hypothèses et méthodologies mises en place pour la simulation.

Cette étude utilise une simulation fluide et thermique du réacteur testé (couramment appelée Computational Fluid Dynamic ou CFD). Cette approche a été dans un premier temps réalisée en 3D pour l'ensemble de l'équipement. Les paramètres pris compte pour réaliser cette analyse sont:

- ✎ le transport des réactifs (diffusion, thermo diffusion),
- ✎ leur réactivité en phase homogène (intermédiaires gazeux), et hétérogène (réaction de dépôt),
- ✎ l'injection et de son caractère pulsée, afin de caractériser l'impact éventuel de ce mode d'injection.

La complexité de l'ensemble de l'approche nous a mené à l'hypothèse d'une symétrie axiale. Cette hypothèse est justifiée dans le cadre de l'étude des flux de gaz au-dessus du substrat. Les effets 3D liés à la formation du jet liquide et son évaporation dans l'évaporateur, ainsi que le système de pompage ne sont pas pris en compte.

La géométrie du réacteur est donc simulée en 2D avec une symétrie axiale. En omettant le système d'évaporation, les réactifs sont supposés entrer dans le réacteur sous forme gazeuse. Les débits injectés, prenant en compte l'aspect pulsé de l'injection, sont calculés en supposant une évaporation complète du précurseur. La simulation est réalisée sur quatre cycles d'injection du précurseur. Le pompage est aussi supposé avoir une symétrie axiale.

Une hypothèse sur la description des réactions, permettant la formation du dépôt, est émise pour les phénomènes de réactions dans la chambre. Ces mécanismes de réactions sont ensuite paramétrés en

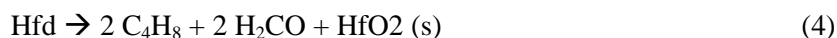
fonction de la vitesse de dépôt. L'ensemble de la démarche est finalement validé par la comparaison des profils de vitesse de dépôt simulés et mesurés.

Finalement, les profils de concentration des différentes espèces carbonées en surface du substrat sont comparés aux profils de taux de carbone dans la couche. Une corrélation entre ces paramètres permet d'expliquer les taux de carbone dans le dépôt. Ces comparaisons ont été effectuées pour quatre conditions expérimentales différentes.

Le mélange gazeux simulé est le suivant :

- ↻ le précurseur $\text{Hf}(\text{OtBu})_2(\text{mmp})_2$, sera nommé « Hf_p »
- ↻ un premier intermédiaire de décomposition du précurseur, appelé « Hf_d »,
- ↻ un premier produit de décomposition, C_4H_8 ,
- ↻ le solvant d'octane, C_8H_{18} ,
- ↻ le produit de décomposition de l'octane, C_2H_4 ,
- ↻ le produit de décomposition de Hf_d en HfO_2 gazeux, H_2CO ,
- ↻ HfO_2 gazeux.

Le schéma réactionnel retenu est le suivant, il comprend deux voies de formation du dépôt :



La réaction (1) est issue de la réaction de décomposition du précurseur Hf_p en deux sous-produits Hf_d et C_4H_8 , entre 200 et 300°C. Ensuite, lors de la réaction (2), la molécule Hf_d se décompose de nouveaux, mais cette fois-ci à une température correspondant à la température du susceptible. La réaction (3) est considérée comme rapide. Il s'agit de la diffusion de HfO_2 gazeux sur le substrat. De plus, la réaction (2) est un des facteurs limitant cette première voie de dépôt. Finalement la croissance du HfO_2 , identifiée par la réaction (4), correspond à la croissance directe du HfO_2 en phase solide, sur le substrat.

2. Résultats des simulations

La fréquence d'injection a été choisie à 1 Hz puisque la contamination en carbone et autres sous-produits carbonés est élevée dans les couches.

La figure A.VII 1 illustre la fraction molaire de « Hf_d » (premier intermédiaire de décomposition du précurseur) en fonction du temps après l'injection. De fortes inhomogénéités sont observées. L'arrivée des réactifs (dont Hf_d) dans la zone de la douche et du substrat n'est pas régulière, mais fortement influencé

par l'injection. Hf_d se forme au-dessus de la douche après un temps de réaction suffisant, puis parcourt la surface du substrat en se décomposant en HfO_2 gazeux ou solide (diminution de sa concentration en s'éloignant de l'axe).

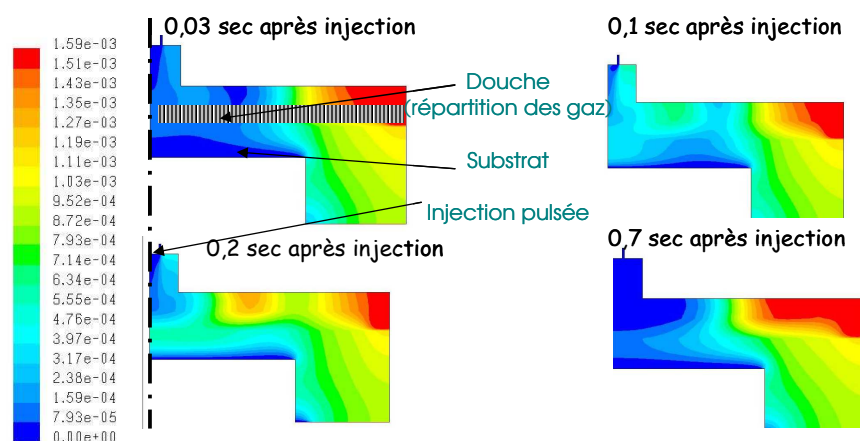


Figure A.VII 1: Fraction molaire du produit de première décomposition " Hf_d " du précurseur, en fonction du temps au cours d'un cycle d'injection de 1s : 0,03 s après l'injection (en haut à gauche) puis 0,1s (en haut à droite) 0,2s et 0,7s après l'injection.

Ce phénomène de « balayage » de la surface du substrat est également mis en évidence par la figure A.VII 2. La vitesse de dépôt est une moyenne des vitesses instantanées au cours du cycle. Au début d'un cycle de 1s (phase d'injection), la vitesse de dépôt est très faible, et le reste durant les premières 0,2 s. Ensuite la vitesse de dépôt augmente très rapidement avec un maximum au centre (sur l'axe du réacteur) et atteint 0,18 nm/s, 0,2 s après l'injection. Puis la vitesse diminue et le maximum local se déplace et s'éloigne de l'axe du réacteur. Après 1 s la vitesse de dépôt est de 0,005 nm/s au centre du substrat et de 0,05 nm/s au bord et diminue très rapidement. Malgré ces inhomogénéités spatiale et temporelle, la vitesse de dépôt moyenne est approximativement indépendante de la position, ce qui correspond aux mesures expérimentales. Ce résultat est donc un élément positif de validation de l'approche.

L'analyse des concentrations en molécules carbonées (« Hf_d », C_4H_8 , H_2CO , C_2H_4) a été faite en fonction de la température et de la fréquence d'injection. La comparaison avec les mesures des taux de carbone moyen dans le dépôt donne une bonne corrélation dans 3 cas sur 4 pour « Hf_d » C_4H_8 et H_2CO . Seul C_2H_4 , produit de décomposition de l'octane ne présente pas de dépendance et ne peut donc pas être la cause du carbone inclus dans le dépôt.

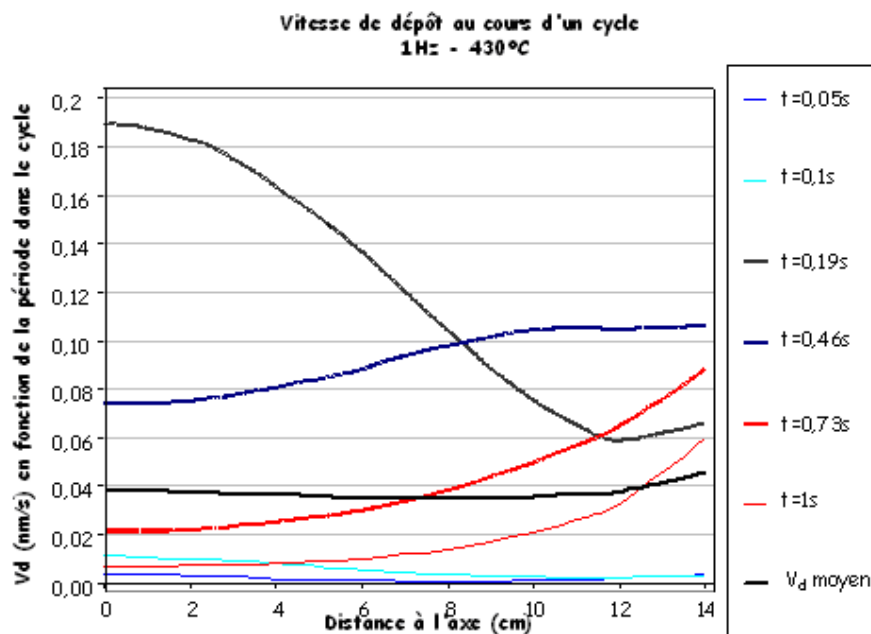


Figure A.VII 2 : Vitesse du dépôt en fonction de la distance à l'axe. La vitesse moyenne de dépôt du HfO₂ (courbe noire pleine) et les contributions à cette vitesse de dépôt en fonction du temps au cours d'un cycle sont représentées

L'ensemble de cette étude a été reproduite pour une géométrie sensiblement différente (écart douche substrat plus faible) sans toutefois obtenir une aussi bonne corrélation des profils de vitesse de dépôt. Cela démontre que le modèle cinétique utilisé n'est pas encore parfaitement validé. Les grands nombres de paramètres de ce modèle permettent toutefois, par calage, d'obtenir de bonnes corrélations.

Cette étude a été réalisée en collaboration avec Inopro-Adixen, dans le cadre du projet Nano2008.

ANNEXE VIII : Résultats de caractérisations XPS en fonction du flux d'oxygène

Les résultats ci-dessous correspondent aux analyses XPS de films de HfO_2 de 2-3 nm d'épaisseur élaborés à 430°C en fonction des flux d'oxygène, respectivement 1700 et 3000 sccm, et énoncés dans le *chapitre III, paragraphe II*. Lors de cette analyse l'angle d'incidence du faisceau a été fixé à 35° afin de sonder l'interface $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$.

La figure A.VIII 1 compare les spectres de niveaux de cœur du Hf 4f en fonction de l'énergie de liaisons pour différents flux d'oxygène, de 0 à 3000 sccm. La forme des spectres est identique pour les quatre flux ce qui implique que le matériau est constitué de liaisons du type Hf-O. Le décalage des spectres vers les hautes énergies de liaisons indique que l'état d'oxydation augmente avec le flux d'oxygène.

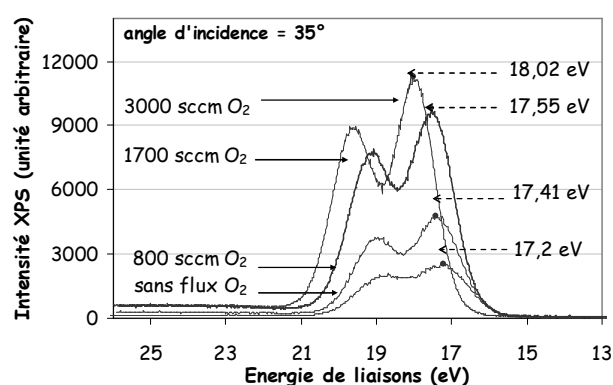


Figure A.VIII 1: Spectres XPS des niveaux de Cœur du Hf4f pour un angle d'incidence de 35° .

La figure A.VIII 2 représente les spectres de niveau de cœur du Si 2p pour les différents flux d'oxygène. Dans chaque cas, le spectre a été décomposé en 5 contributions, soit le substrat du Si et les sous-oxydes.

La figure A.VIII 3 représente les spectres de niveaux de cœur de l'élément O 1s, pour les différents flux. Comme l'angle d'incidence est de 35° , la contribution observée pour une énergie de liaison de 532,5 eV, peut aussi bien correspondre aux liaisons de type O-Si que O-C. La distinction entre les deux, et la proportion de chacune des contributions ne peut pas être décorrélée.

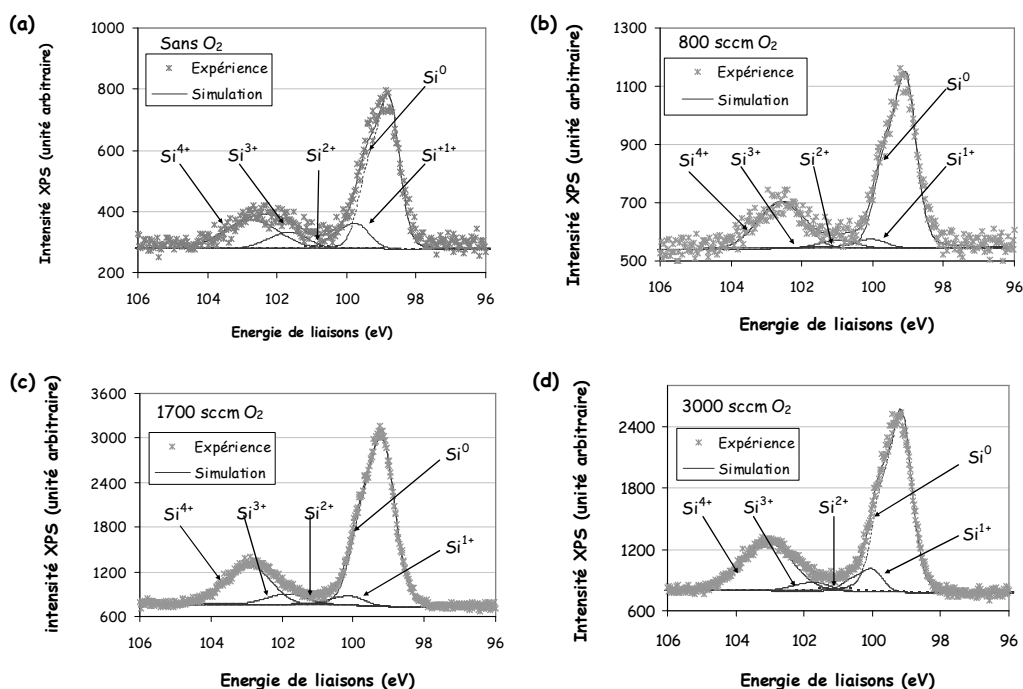


Figure A.VIII 2: Spectres de niveau de Coeur du Si 2p pour un angle d'incidence de 35°. (a) pour un dépôt sans flux d'oxygène, (b) pour un flux de 800 sccm d'oxygène, (c) pour 1700 sccm d'oxygène et (d) pour 3000 sccm d'oxygène.

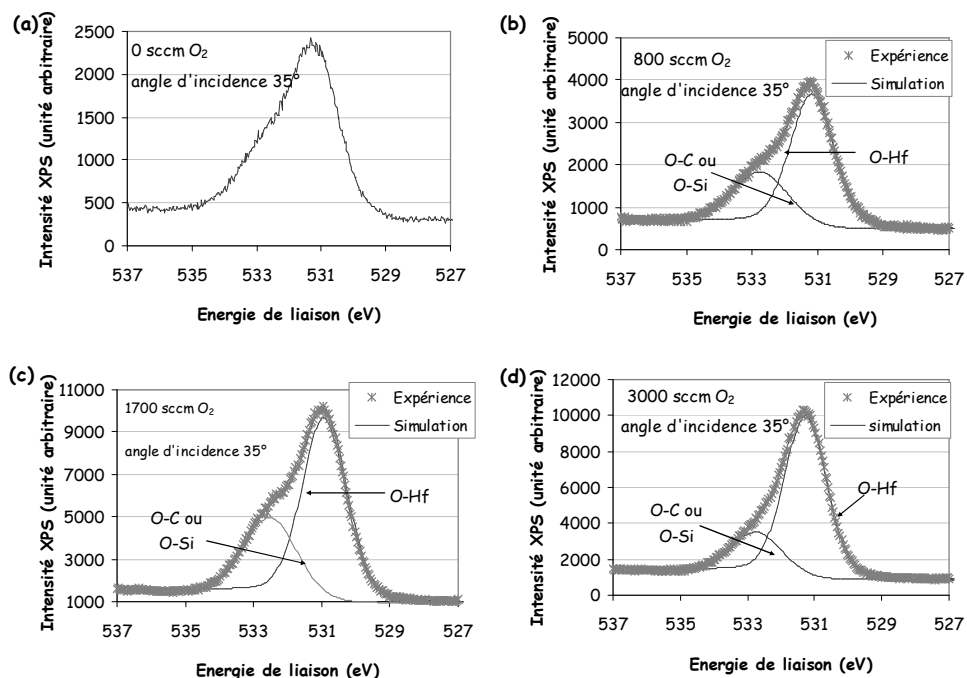


Figure A.VIII 3: Spectres de niveau de Coeur du O 1s pour un angle d'incidence de 35°. (a) pour un dépôt sans flux d'oxygène, (b) pour un flux de 800 sccm d'oxygène, (c) pour 1700 sccm d'oxygène et (d) pour 3000 sccm d'oxygène.

ANNEXE IX : Spectres MEIS pour 2,6 nm de HfO₂ déposé à 430°C par la méthode MOCVD en phase liquide pulsée

1. Spectre MEIS général

Le spectre MEIS évoqué dans le *chapitre IV - paragraphe I*, concerne un échantillon de 2,6 nm de HfO₂ déposé à une température de 430°C, et est représenté sur la figure A.IX 1.

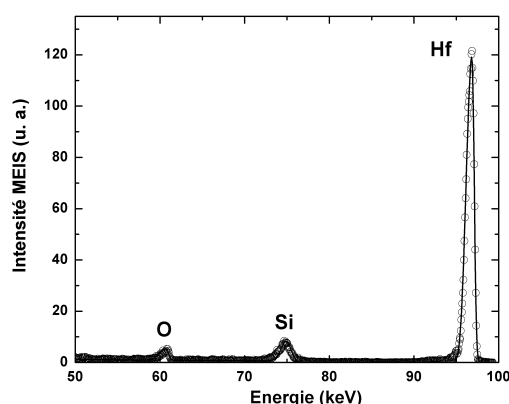


Figure A.IX 1: Spectre MEIS expérimental de l'empilement HfO₂/SiO₂/Si(100) déposé à 430°C.

Le spectre met en évidence le signal de l'hafnium, du silicium et de l'oxygène pour un film d'oxyde d'une épaisseur totale de 2,6 nm (HfO₂ et SiO₂). Le signal de l'hafnium apparaît pour la plus haute énergie (car la masse atomique de l'hafnium est plus élevée que celle du silicium et de l'oxygène, $M_{\text{Hf}} > M_{\text{Si}} > M_{\text{O}}$).

2. Simulation du spectre MEIS pour l'élément Hf

Afin de caractériser l'interface HfO₂/SiO₂, le profil de l'hafnium est examiné. Plus particulièrement, le front descendant est analysé puisqu'il est représentatif de l'interface entre les deux matériaux. Ainsi deux types de simulation sont effectués (figure A.IX 2) :

- ☞ L'une prend en compte la présence de différentes épaisseurs de silicate (Hf-O-Si) à l'interface HfO₂/SiO₂
- ☞ L'autre modélise la présence d'une rugosité d'interface RMS entre les deux matériaux.

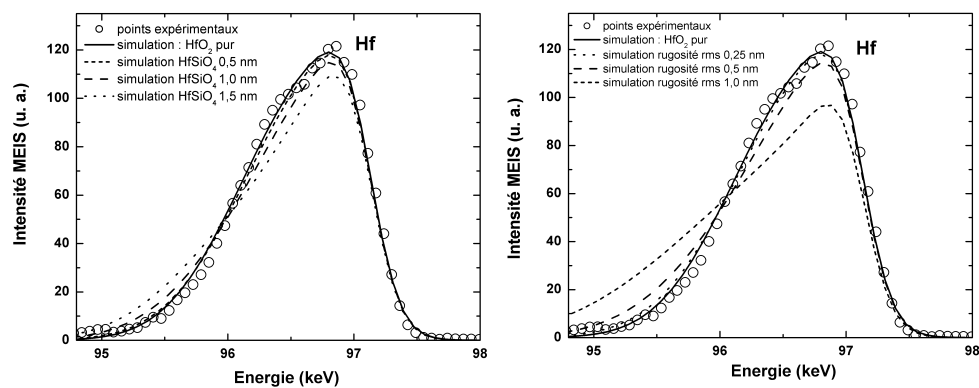


Figure A.IX 2: Spectres MEIS de l'oxyde d'hafnium déposé à 430°C. (a) Le profil est simulé avec la présence de différentes épaisseurs de silicate à l'interface $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$. (b) Le profil est modélisé avec la présence de différentes rugosités RMS à l'interface.

ANNEXE X : Spectres XPS de films de HfO₂ déposés à 430°C

Les spectres de niveaux de cœur d'échantillons de 3,5, 9,5 et 12,7 nm d'épaisseur sont représentés dans les figures ci-dessous.

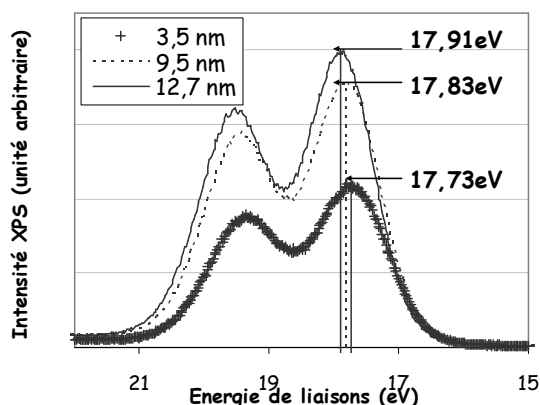


Figure A.X 1: Spectre de niveau de Coeur du Hf 4f pour des échantillons déposés à 430°C. le spectre de l'échantillon de 3,5 nm d'épaisseur est acquis pour un angle d'incidence de 10°. Les spectres des échantillons de 9,5 et 12,7 nm d'épaisseurs sont acquis pour un angle d'incidence de 35°.

Les différents films sont simulés à l'aide d'une seule contribution caractéristique de la raie $4f_{5/2}$ - $4f_{7/2}$ attribuée à la présence de liaisons du type Hf-O.

La figure A.XI 1 indique que les spectres sont décalés vers les hautes énergies de liaisons quand l'épaisseur du film augmente. En effet, le film de 3,5 nm d'épaisseur a une énergie de liaisons de 17,73 eV. L'énergie passe à 17,83 eV pour l'échantillon de 9,5 nm puis augmente encore à 17,91 eV pour le film de 12,7 nm d'épaisseur. Ce décalage correspond à une augmentation des états d'ionisations du Hf 4f, c'est-à-dire à la modification de l'environnement des atomes d'oxygène qui l'entourent [BAI_04]. Le même effet a été observé dans le *chapitre II* pour les échantillons déposés à 550°C. Cela implique que le matériau est sous-oxydé.

Afin d'évaluer la stoechiométrie du film, le spectre de niveau de cœur O 1s est nécessaire (figure A.XI 2). La figure met en évidence les spectres pour les trois épaisseurs déposés. Dans tous les cas le spectre est décomposé à l'aide de deux contributions : une relative aux liaisons O-Hf et une autre aux liaisons O-C. Lors du calcul des concentrations atomiques de chaque élément constitutif de la matrice HfO₂, et pour calculer le rapport [O]/[Hf], la part de la concentration des liaisons O-C ne doit pas être prise en compte.

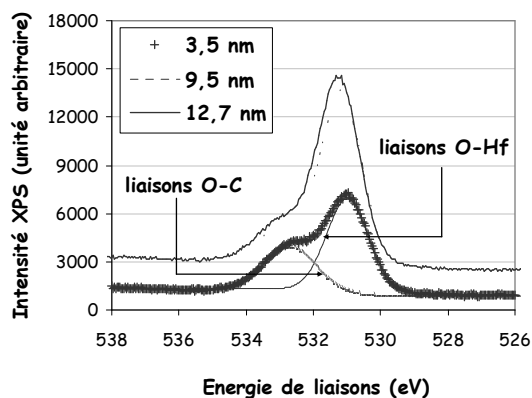


Figure A.X 2: Spectre de niveau de coeur O 1s des dépôts à 430°C. Le spectre du film de 3,5 nm a été décomposé en deux contributions correspondantes aux liaisons O-Hf et O-C.

Finalement le rapport des concentrations indique que le matériau est sous-stoechiométrique en film mince ($[O]/[Hf] = 1,3 \pm 0,3$), et que plus les films sont épais plus ils deviennent stoechiométriques ($[O]/[Hf] = 1,9 \pm 0,4$).

Références de l'Annexe X :

[BAI_04]: H.S Baik, M. Kim, G.S Park, S.A Song, M. Varela, A. Franceschetti, S.T Pantelides, S.J Pennycook – “Interface structure and non-stoichiometric in HfO₂ dielectrics” –Applied Physics Letters – 85, 4 (2004).

ANNEXE XI : Résultats d'ellipsométrie spectroscopique des films déposés à basse température.

La détermination de la nature cristalline à l'aide de la méthode d'ellipsométrie spectroscopique dans les UV profond a été effectuée pour des films déposés à 430°C et 450°C. L'objectif est d'évaluer l'épaisseur de transition cristalline du HfO_2 pour ces dépôts, et compléter les résultats ATR (figure A.XI 1).

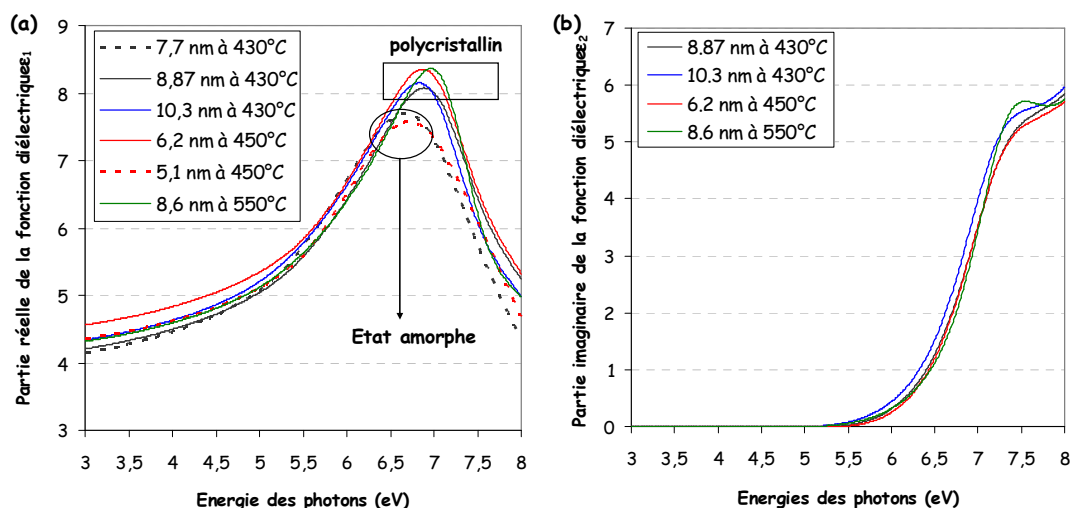


Figure A.XI 1: (a) Partie réelle et (b) partie imaginaire de la fonction diélectrique du HfO_2 obtenue pour des films élaborés à 430°C et 450°C.

Les résultats, pour les films déposés à 430°C, mettent en évidence un changement de la forme du spectre optique entre les films de 7,7 et 8,87 nm. En particulier une transition optique est visible sur la figure A.XI 1(b), pour une énergie de l'ordre de 7,5 eV. Un effet identique est aussi mis en évidence pour le spectre de 6,2 nm de HfO_2 déposé à 450°C. Ces transitions optiques sont caractéristiques d'un changement de structure et plus particulièrement de la cristallisation du matériau.

L'épaisseur de transition cristalline se situe, d'après la technique d'ellipsométrie, entre 7,7 et 8,9 nm pour les films déposés à 430°C et entre 5,1 et 6,2 nm pour les films déposés à 450°C.

ANNEXE XII: Résultats des caractérisations physiques du HfO_2 par la technique de la gravure humide

Comme nous l'avons vu dans le *chapitre V*, pour des échantillons de HfO_2 déposés à 450°C , la gravure par voie humide identifie les différences liés à la structure cristalline. En particulier, il est possible de déduire l'épaisseur de transition au delà de laquelle, le matériau est difficile à graver du fait de sa nature polycristalline et de sa densité. Les résultats de gravure par voie humide sont présentés pour les autres températures de dépôt du HfO_2 .

1. Résultats pour des dépôts à 430°C

La figure A.XII 1 représente l'épaisseur résiduelle en fonction du temps de gravure. On observe que lorsque l'épaisseur déposée est supérieure à 10 nm, la vitesse d'attaque est la plus lente ($< 0,008 \text{ nm/sec}$) et l'épaisseur résiduelle est non nulle. Pour les films les plus épais, cette épaisseur résiduelle est proche de l'épaisseur initialement déposée.

Lorsque les couches de HfO_2 sont inférieures à 8 nm, le HfO_2 est totalement retiré de la plaque et la vitesse de gravure est la plus élevée ($> 0,012 \text{ nm/sec}$).

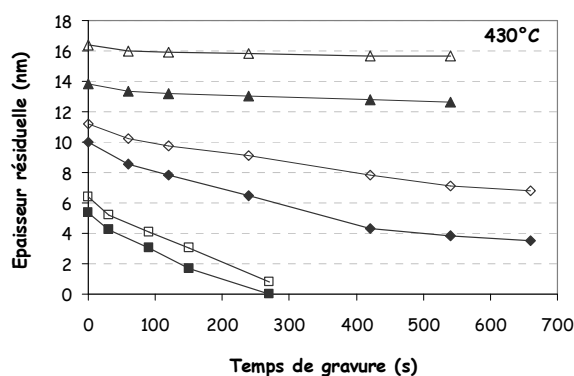


Figure A.XII 1: Epaisseur résiduelle du HfO_2 déposé à 430°C en fonction du temps de gravure

La figure A.XII 2 met en évidence la vitesse de gravure et l'épaisseur résiduelle en fonction de l'épaisseur déposée. Dans ce cas là, comme à 450°C , trois tendances sont extraites :

- ☞ Si l'épaisseur initiale est faible alors le matériau est totalement gravé et la vitesse de gravure est la plus élevée. Ce phénomène a été relié par les différentes caractérisations physiques (ATR, ellipsométrie) à la structure du HfO_2 dans sa phase amorphe.
- ☞ Si l'épaisseur résiduelle est non nulle et si la vitesse de gravure diminue alors ce phénomène correspond à la zone de transition entre la phase amorphe et la cristallisation totale du HfO_2 . Dans ce cas, le film est composé d'un mélange des phases amorphes et cristallines et la taille des cristallites augmente avec l'épaisseur. La gravure va retirer en priorité les zones amorphes. Finalement, lorsqu'il ne reste plus que des cristallites, la vitesse d'attaque est réduite.
- ☞ L'épaisseur résiduelle est proche de l'épaisseur déposée et la vitesse de gravure est très faible. Ce phénomène est lié à la cristallisation du film de HfO_2 dans les phases orthorhombiques et monocliniques, et la taille des cristaux est de l'ordre de 10 nm (estimé par la technique XRD), c'est-à-dire proche de l'épaisseur du film de HfO_2 .

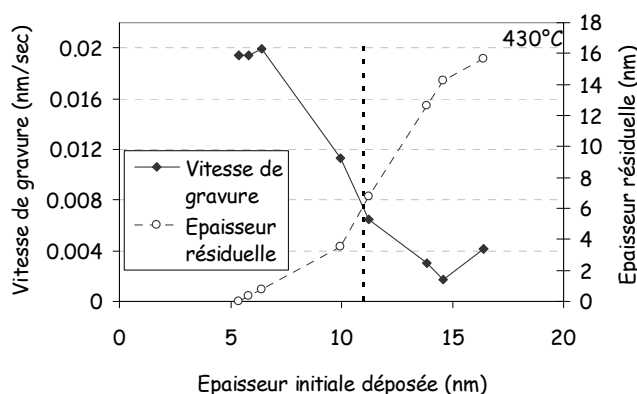


Figure A.XII 2: Vitesse de gravure du HfO_2 et épaisseur résiduelle après gravure en fonction de l'épaisseur de HfO_2 initialement déposé à 430°C.

Le même raisonnement a été utilisé pour le diélectrique déposé à 500°C et 550°C et les principaux résultats sont représentés sur les figures suivantes.

2. Résultats de la gravure pour des croissances effectuées à 500°C

Les mêmes résultats obtenus pour des films déposés à 500°C et gravé par voie humide dans un bain de HF dilué sont présentés sur les figures A.XII 3 et A.XII 4.

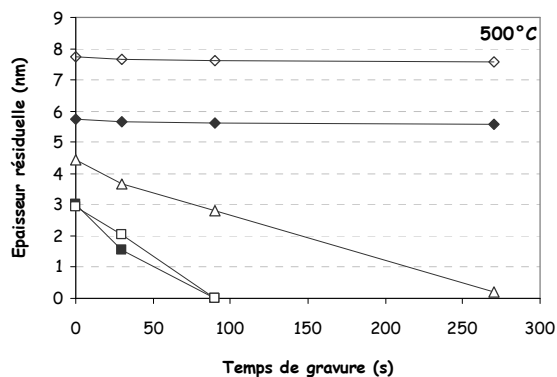


Figure A.XII 3: Épaisseur résiduelle en fonction du temps de gravure pour des films déposés à 500°C.

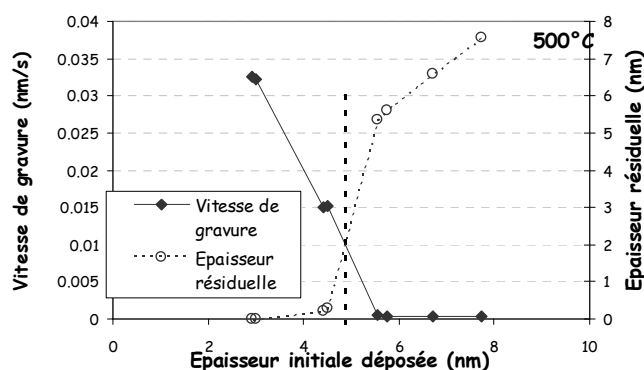


Figure A.XII 4: Vitesse de gravure et épaisseur résiduelle en fonction de l'épaisseur de HfO₂ déposé à 500°C.

Les figures A.XII 3 et A.XII 4 permettent d'observer que la vitesse de gravure, correspondante aux zones cristallines, est beaucoup plus faible lorsque le dépôt est effectué à 500°C. En effet la vitesse de gravure est de l'ordre 4.10^{-4} nm/sec à 500°C alors qu'elle est de $1,7.10^{-3}$ nm/sec pour les dépôts à 430°C. Cette difficulté supplémentaire à graver le matériau peut s'expliquer par la nature de la phase cristalline à cette température. En effet, nous avons vu dans le *chapitre IV* que le matériau, se trouve dans la phase monoclinique du HfO₂. Enfin la densité du matériau à cette température, et pour une épaisseur de 6,7 nm de HfO₂ est évaluée à $9,57 \text{ g/cm}^3$ soit une valeur très proche de la densité théorique. Ainsi, l'effet couplé de la phase cristalline et de la densité, peut expliquer ce comportement.

Enfin, l'analyse de la figure A.XII 4 indique que la transition cristalline apparaît pour une épaisseur déposée d'environ 4,9 nm.

3. Résultats de la gravure pour des croissances effectuées à 550°C

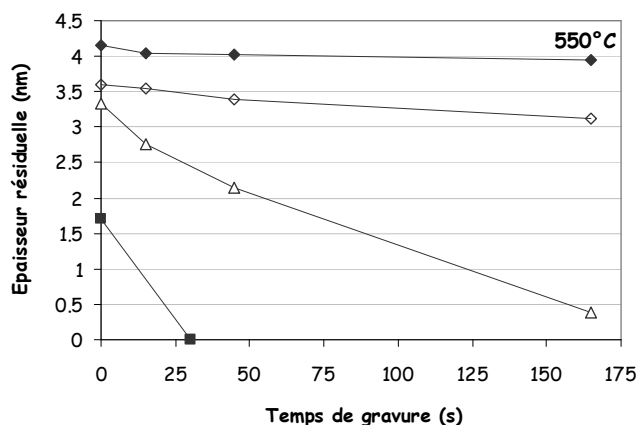


Figure A.XII 5: Épaisseur résiduelle en fonction du temps de gravure pour des films déposés à 550°C.

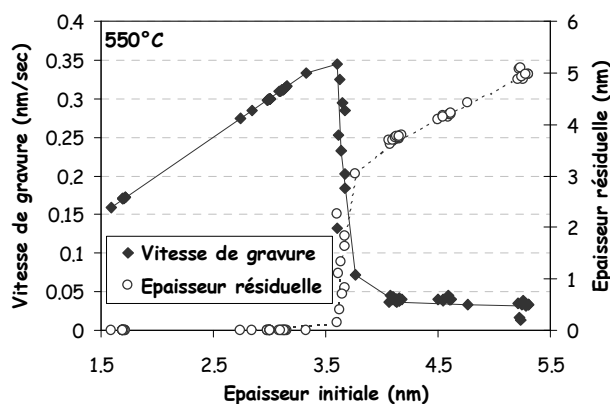


Figure A.XII 6: Vitesse de gravure et épaisseur résiduelle en fonction de l'épaisseur de HfO_2 déposé à 500°C.

Finalement l'utilisation de la gravure en voie humide pour caractériser la structure cristalline du HfO_2 déposé à 550°C permet d'évaluer l'épaisseur de transition à environ 3,7 nm.

5. Conclusion

La caractérisation par voie humide met en évidence la nature cristalline du HfO_2 :

- ☞ Lorsque le matériau est totalement retiré du substrat, cela implique que le matériau se trouve dans sa phase amorphe.

- ☞ Lorsque la gravure enlève partiellement le HfO_2 , alors la couche est amorphe avec des inclusions cristallines.
- ☞ Lorsque la vitesse de gravure est proche de zéro, alors le matériau est polycristallin. Dans ce cas, des différences sont aussi identifiées selon la phase dans laquelle se trouve le matériau.

Ainsi, pour des températures inférieures à 500°C , lorsque le matériau est composé du mélange des phases orthorhombiques et monocliniques, alors la vitesse de gravure est plus élevée que lorsque le matériau est purement dans sa phase monoclinique (pour des températures supérieures à 500°C). De même, la gravure humide est sensible à la densité du matériau. En effet, plus le matériau se rapproche de la densité théorique du HfO_2 , plus il devient difficile à graver.

Enfin, grâce à cette technique, différentes épaisseurs de transitions entre le matériau amorphe et cristallin, sont estimées. Ces épaisseurs de transitions diminuent avec l'augmentation de la température de croissance. Ainsi lors des dépôts à 430°C , l'épaisseur de transition est estimée à 10 -11 nm et elle diminue à 3,7 nm pour les dépôts à 550°C . Ce phénomène est cohérent avec le fait que plus la température est élevée, plus le matériau cristallise tôt.

TITRE : Croissance de diélectrique à forte permittivité par la technique MOCVD en phase liquide pulsée : Elaboration, et caractérisation de films de HfO₂.

RESUME

La miniaturisation des transistors CMOS permet d'améliorer les performances, la densité d'intégration et le coût des circuits intégrés. Cependant, de nos jours, le transistor se heurte à des limitations physiques. Afin de perpétuer l'accroissement des performances, l'intégration de nouveaux matériaux devient incontournable. En particulier, l'oxyde d'hafnium, du fait de sa haute permittivité et de sa large bande interdite est largement étudié afin de remplacer l'oxyde de grille standard. L'utilisation du HfO₂ vise ainsi à améliorer le compromis épaisseur d'oxyde/ courant de fuite. Dans ce contexte, ce travail porte sur l'élaboration, la caractérisation et l'intégration de films de HfO₂ déposé par la technique MOCVD en phase liquide pulsée. La présence du système d'injection et l'utilisation d'une large fenêtre de procédé favorisent la croissance de films selon différentes phases cristallines. Selon la phase en présence, des constantes diélectriques de l'ordre de 20 et d'autres de l'ordre de 30 sont obtenues. Cette étude met aussi en évidence la présence d'une épaisseur de transition cristalline ainsi que la nature nano-cristallisée des films de HfO₂. Ces différentes analyses ouvrent la voie à l'emploi de techniques de caractérisations non destructives qui peuvent être employées dans l'environnement salle blanche. L'ensemble de ces travaux ont permis la mise en place d'un procédé de référence, avec une EOT de 1,1 nm et une densité de courant de fuite de 0,84 A/cm², résultats en accord avec l'ITRS pour les applications haute performance.

MOTS-CLES :

Microélectronique, MOS, « high-k », HfO₂, MOCVD, phases cristallines, épaisseur de transition, caractérisations électriques.

TITLE: High-k growth by Liquid pulsed MOCVD technique: Deposition and characterization of HfO₂ layers

ABSTRACT

MOS scaling allow an enhancement of the performance, the integration density and the integrated circuits cost. Today, the component shows fundamental limits. To continue improving the device performance, the integration of new materials is necessary. Since it exhibits high dielectric constant and large band gap, hafnium oxide is studied as an alternative to the conventional silicon oxide. The use of HfO₂ is promising to improve the oxide thickness versus gate leakage current trade-off. In this context, this work deals with HfO₂ deposition, characterization and integration by liquid pulsed MOCVD deposition technique. The injection system as the large process window enables the films growth under several crystalline phases. As a function of the phase, dielectric constant around 20 and 30 are obtained. This study also demonstrates existence of an amorphous to crystalline transition thickness and the nanocrystalline nature of the layers. These analyses open the way to non-destructive characterizations techniques that can be employed in clean room environment. Finally, this work allows the determination of a standard process with 1.1 nm EOT and 0.84 A/cm² density of leakage current which satisfy ITRS specifications for high performance applications.

KEY WORDS

Microelectronics, MOS, high-k, HfO₂, MOCVD, crystalline phases, transition thickness, electrical characterizations.